Synthese, Struktur und Eigenschaften von Nitrosyl- und Nitrokomplexen des Cobalts

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ULLRICH ENGLERT
aus Würzburg

1987

UNIV.
LEIDEN
1921

Synthese, Struktur und Eigenschaften von Nitrosyl- und Nitrokomplexen des Cobalts

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ULLRICH ENGLERT
aus Würzburg

1987

Tag der mündlichen Prüfung: 6. November 1987

Dekan: Professor Dr. D. Mecke

1. Berichterstatter: Professor Dr. J. Strähle

2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Pausewang

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0044

BELLA ITALIA CPU
Vino de Vino
SAUERKRAUT
NOix vomique

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen in der Zeit von Februar 1985 bis Oktober 1987 angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr.

Joachim Strähle,

der meine Arbeit mit Engagement und Geduld und mit zahlreichen wertvollen Anregungen unterstützt hat, verdanke ich vor allem die Freude an der Aufklärung struktureller Zusammenhänge.

Frau R. Hüpper hat mich in vieler Hinsicht unterstützt und verdient meinen besonderen Dank. Sie hat die Röntgenpulverdiagramme aufgenommen, die Abbildungen photographiert und meine Arbeit in die vorliegende Form gebracht.
Allen Kollegen danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Herr Ing. K. H. Ableitner hat ernsthafte Auseinandersetzungen zwischen der Hardware und mir verhindert. Herr Dr. W. Hiller, Herr Dr. E. Schweda und Herr Dr. H. Weiss konnten mir bei manchem kristallographischen Problem weiterhelfen.
Für die Durchführung der magnetischen Messungen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Pausewang bedanke ich mich bei Frau M. Darmuth und Herrn R. Schmidt.
Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn H.J. Kolb im Arbeitskreis von Herrn Prof. Krug vorgenommen.
Herrn H.J. Wurmstich danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.
Herrn G. Farag danke ich für die Aufnahme der FIR-Spektren.
Frau M. Engel, Herr R. Beisswenger und Herr I. Mitulidis haben die NMR-Spektren für mich registriert.
Danken möchte ich auch meinen Fortgeschrittenen-Praktikanten: Ihre Mitarbeit bei der Präparation und der Auswertung von IR- und Röntgendaten hat zu vielen Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank richtet sich auch an einige Kollegen an anderen Instituten:
Die XPS-Messungen wurden von Herrn Dr. P. Healy, Griffith University, Brisbane/ Australien ausgeführt.
Die UV-Spektren registrierte Herr B. Scharbert im Arbeitskreis von Herrn Prof. Buchler an der TH Darmstadt.
Die Gruppe um Herrn Prof. Calderazzo an der Universität Pisa/Italien hat mir wertvolle Anregungen gegeben.

Der Firma Daimler Benz AG danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. EINLEITUNG 1

B. THEORETISCHER TEIL 3

1. Bindungsverhältnisse in NO-Komplexen der Übergangsmetalle 3

2. Bindungsverhältnisse in NO_2-Komplexen der Übergangsmetalle 5

C. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 7

1. Reaktivität, Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen 7

1.1. Reaktivität der NO-Komplexe 7

1.2. Reaktivität der NO_2-Komplexe 12

2. Substitutionsreaktionen an $Co(acac)_2(NO)$ 12

2.1. Reaktion von 1 mit $dmgH_2$; Struktur von $Co(dmgH)_2(NO)$ 12

2.2. Reaktion von 1 mit $dpgH_2$; Struktur von $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol 19

2.3. Reaktion von 1 mit oxinH; Struktur von $Co_2(acac)(oxin)_5\cdot 3$ Toluol 26

3. Die Oxidationsstufe des Cobalts in den NO-Komplexen 34

4. Oxidationsreaktionen an NO-Komplexen 41

4.1. Oxidation von $Co(acac)_2(NO)$ 41

4.1.1. Struktur von $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$ 41

4.1.2. Struktur von $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$ 47

4.2. Oxidation von $Co(dmgH)_2(NO)$; Strukturen von $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$Aceton und $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$Dioxan 56

4.3. Oxidation von $Co(dpgH)_2(NO)$; mikrokristallines $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$ 63

4.4. Oxidation von $Co(oxin)_2(NO)$; Struktur von $Co(oxin)_3\cdot H_2O$ 66

Seite

5. Zusammenfassende Betrachtung der Oxidationsreaktionen 70

6. Umsetzungen der Nitrokomplexe mit basischen Liganden 70

6.1. Umsetzungen mit Ammoniak; Struktur von $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$ 71

6.2. Umsetzung mit Bipyridin; Struktur von $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy) \cdot 2\ CH_2Cl_2 \cdot 0{,}5\ EtOH$ 75

6.3. Umsetzung mit Triphenylphosphan; Struktur von $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3) \cdot$Aceton 84

7. Thermische Zersetzungen 92

7.1. Zersetzung von Nitrosylkomplexen 92

7.2. Zersetzung von Nitrokomplexen mit Aquo-Liganden in trans-Position 93

7.3. Zersetzung von $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$ 94

D. EXPERIMENTELLER TEIL 95

1. Allgemeine Arbeitstechnik 95

2. Darstellung der NO-Komplexe 95

2.1. Die Zwischenstufe $Co(acac)_2(NO)$, 1 95

2.2. $Co(dmgH)_2(NO)$, 2 96

2.3. $Co(dpgH)_2(NO)$ und kristallines $Co(dpgH)_2(NO) \cdot 2$ Toluol, 3 96

2.4. $Co(oxin)_2(NO)$, 4 und das Nebenprodukt $Co(acac)(Oxin)_5 \cdot 3$ Toluol, 5 97

3. Darstellung der Oxidationsprodukte 98

3.1. $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$, 6 98

3.2. $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$, 7 99

3.3. $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ und die kristallinen Produkte 8 und 9 99

3.4. $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$, 10 100

3.5. $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$, 11 100

4. Darstellung der Nitrokomplexe mit transständigen basischen Liganden 101

4.1. $Co(acac)_2(NO_2)(NH_3)$, 12 und $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$, 13 101

Seite

4.2. $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$ und das kristalline $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)\cdot 2\ CH_2Cl_2\cdot 0{,}5\ EtOH$, 14 . . . 102
4.3. $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$ und kristallines $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton, 15 103

5. Analysenmethoden 103

6. Physikalisch-chemische Untersuchungen 103
6.1. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen 103
6.2. Röntgenographische Untersuchungen 104
6.2.1. Untersuchungen an Pulvern 104
6.2.2. Untersuchungen an Einkristallen 104
6.3. Thermoanalytische Untersuchungen 105
6.4. Magnetische Messungen 105
6.5. XPS-Messungen 106
6.6. Elektronenspektren 106
6.7. NMR-Messungen 107
6.8. Gaschromatographische Untersuchungen 107

7. Verwendete Rechenprogramme 108

8. Hinterlegungsadressen für die F_o-F_c-Listen und weitere Tabellen 109

E. ZUSAMMENFASSUNG 110

F. LITERATURVERZEICHNIS 112

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

acac	Acetylacetonat
base	basischer Neutralligand
bipy	4,4'-Bipyridin
dmgH	Dimethylglyoximat
dpgH	Diphenylglyoximat
DTG	Differentialthermogravimetrie
(F)IR	(fernes) Infrarot
Et	Ethyl-
lig	zweizähniger Chelatligand
M	Übergangsmetall
Me	Methyl-
MO	Molekülorbital
oxin	8-Hydroxychinolinat
Ph	Phenyl-
pyr	Pyrazin
salen	N,N'-Ethylenbis(salicylaldiminat)
TG	Thermogravimetrie
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

A. EINLEITUNG

Die Emission von Stickoxiden, insbesondere aus Kraftfahrzeugmotoren, stellt ein schwerwiegendes Umweltproblem dar. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik erfolgt die Beseitigung von Verbindungen des Typs NO_x durch Reduktion [1, 2]. Eine Alternative besteht möglicherweise in der Zersetzung dieser Substanzen zu Stickstoff und Sauerstoff [3].

Stickstoffmonoxid ist eine thermodynamisch instabile, bezüglich ihrer Zersetzung aber eine kinetisch nahezu inerte Verbindung [4]. Von vielen Übergangsmetallen sind Nitrosyl- und Nitrokomplexe bekannt. Die koordinierten Moleküle NO und NO_2 unterscheiden sich in wesentlichen Eigenschaften von den freien Verbindungen. Die Idee liegt nahe, die kinetisch gehemmte NO-Zerfallsreaktion zu Stickstoff und Sauerstoff über Adsorption oder Koordination des Stickoxids an einen festen Träger zu katalysieren. In Forschungslaboren der Automobilindustrie durchgeführte systematische Testreihen an potentiellen Katalysatormaterialien deuten an, daß der Cobaltspinell Co_3O_4 zu den besten bisher untersuchten Katalysatoren für die Spaltung von NO in die Elemente gehört [5, 6].

Viele Kriterien entscheiden über die Wirksamkeit eines Katalysators. Oft wird zwischen dem geometrischen und dem elektronischen Faktor in der heterogenen Katalyse unterschieden [7]. Der geometrische Einfluß der anorganischen Spinellstruktur des Cobaltoxids auf die katalytische Wirksamkeit läßt sich möglicherweise durch moderne oberflächenanalytische Methoden untersuchen. Beispielsweise konnten Ertl und Mitarbeiter [8] die Wirkungsweise des Katalysators und die Funktion seiner einzelnen Komponenten beim Haber-Bosch-Verfahren aufklären. Ein interessanter Aspekt bei der heterogen katalysierten NO-Spaltung in die Elemente besteht darin, daß Sauerstoff an die für die NO-Chemisorption benötigten aktiven Zentren bindet und deshalb die Reaktion inhibiert [9].

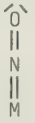
Über den elektronischen Einfluß, den ein Cobaltatom in einer höheren Oxidationsstufe auf gebundene Stickoxide ausübt, läßt sich vielleicht anhand von Modellsubstanzen Aufschluß gewinnen. Wir haben als Modellsubstanzen NO- und NO_2-Komplexe des Cobalts mit elektronegativen Atomen wie Stickstoff oder Sauerstoff in der inneren Koordinationssphäre synthetisiert und mit röntgenographischen und spektroskopischen Methoden charakterisiert. Möglicherweise können diese isolierbaren Koordinationsverbindungen Hinweise über Bindungsverhältnisse und Reaktivität bei katalytisch wirksamen, aber schwer charakterisierbaren Addukten liefern.

B. THEORETISCHER TEIL

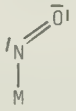
1. Bindungsverhältnisse in NO-Komplexen der Übergangsmetalle

Das NO-Molekül ist ein vielseitiger Komplexligand. Ein wichtiger Unterschied zum CO besteht darin, daß Stickstoff basischer und elektronegativer ist als Kohlenstoff; dagegen ist das Kohlenstoffatom nach dem Pearson-Konzept [10] weicher und trägt mit seinen Atomorbitalen mehr zur Linearkombination für die antibindenden π- Molekülorbitale des Liganden bei als Stickstoff. Infolgedessen stabilisiert CO vorwiegend niedrige, NO aber durchaus auch höhere Oxidationsstufen der Übergangsmetalle, wie z. B. im $OsCl_3(NO)$, $Re(Cl_3)(NO)_2$ [11] oder im $K[Ir(NO)Br_5]$ [12].

Die prinzipielle Überlegung, daß ein NO-Radikal als Elektronendonor oder -akzeptor in Komplexen wirken kann, geht bereits auf Sidgwick [13] zurück. Für terminale Nitrosylgruppen sind zwei unterschiedliche Koordinationstypen gesichert:



(A)



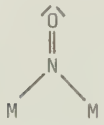
(B)

Lineare Metall-N-O-Gruppierungen entsprechend der Valenzstrichformel (A) mit einer sp-Hybridisierung am Stickstoff liegen beispielsweise in den Nitrosylkomplexen $Co(NO)(CO)_3$ [14] und $Mn(NO)(CO)_4$ [15] vor. Man kann die NO-Gruppe in diesen Verbindungen als koordiniertes NO^+-Kation und somit als Dreielektronenliganden auffassen [16]. Das Molekülorbital-Schema des NO unterscheidet sich von dem für CO durch ein zusätzliches Elektron in einem antibindenden Orbital von π-Symmetrie. Ein gemäß Valenzstrichformel (A) koordinativ gebundener NO^+-Ligand ist daher isoelektronisch zum ebenfalls eine lineare Koordination eingehenden CO.

Im Einklang mit der Valenzstrichformel (B) sind auch gewinkelte Metall-Nitrosyl-Gruppen bekannt [17]. Für ein sp^2-hybridisiertes Stickstoffatom erwartet man einen Bindungswinkel M-N-O in der Größenordnung von 120^o. Analog zu der Vorstellung vom linear koordinierten NO^+-Kation kann man von einem NO^--Liganden sprechen [18] ; eine NO-Gruppe mit dieser Koordinationsgeometrie stellt einen Einelektronenliganden dar. Die historisch erste Verbindung dieses Typs, deren Struktur aufgeklärt wurde, war das Produkt der oxidativen Additionsreaktion von $NOBF_4$ an $Ir(PPh_3)_2(CO)Cl$, den sogenannten Vaska-Komplex [19].

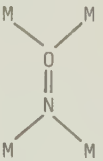
Abgesehen von dem auffälligen strukturellen Unterschied zeigen die beiden Koordinationstypen (A) und (B) auch in ihren Schwingungsspektren die unterschiedliche Besetzung der π^*-Molekülorbitale im NO-Liganden: Während im Fall (A) durch die Abgabe des antibindenden Elektrons eine Erhöhung der Bindungsordnung für die N-O-Bindung resultiert, erwartet man für die Verbindungen des Koordinationstyps (B) eine Schwächung der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung durch das zusätzlich in ein π^*-MO aufgenommene Elektron und als Konsequenz daraus eine Verschiebung der zugeordneten IR-Absorption nach niedrigeren Wellenzahlen.

Verbrückende NO-Gruppierungen sind ebenfalls bekannt. Wie bei terminalen linear und gewinkelt koordinierten Nitrosylgruppen erfolgt die Bindung über das N-Atom. NO kann gemäß den Valenzstrichformeln (C) und (D) zwei oder drei Metallatome verbrükken [20,21].



(C)

(D)



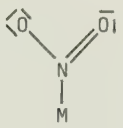
(E)

Über eine neuartige μ_4-η^2-NO-Gruppe (E), bei der auch das Sauerstoffende des Moleküls an Metall koordiniert ist, berichten D'Alfonso et al. [22].

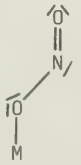
2. Bindungsverhältnisse in NO_2-Komplexen der Übergangsmetalle

Eine koordinativ gebundene NO_2-Gruppe wird als NO_2^--Ligand aufgefaßt.

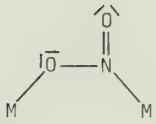
Das NO_2 -Molekül ist ein nur in geringem Maße π-azider Ligand; die σ-Donorfunktion eines freien Elektronenpaares ist für die Bindung an das Metallkation verantwortlich. Starke π-Azidität ist eines der Kriterien für einen ausgeprägten Trans-Effekt [23, 24]. Dieser Effekt tritt deshalb beim NO_2^- in geringerem Maße auf als beim NO-Liganden; vor allem gewinkelte M-N-O-Gruppen zeigen starken Trans-Effekt [25, 26].
Auch bei NO_2-Komplexen kennt man verschiedene Koordinationsmöglichkeiten.



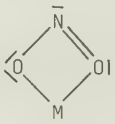
(A)



(B)



(C)



(D)

Beim NO_2-Liganden besteht die Möglichkeit der "Salzisomerie" [27]: Die Bindung der terminalen NO_2-Gruppe kann über den Stickstoff (A) oder ein Sauerstoffatom (B) erfolgen; man unterscheidet Nitro- und Nitritoverbindungen. Auch μ-Funktionen werden beschrieben, bei denen das Stickstoffatom und eins der beiden Sauerstoffatome an verschiedene Metallzentren koordiniert sind, die gewissermaßen durch eine N-O-Bindung überbrückt werden (C) [28]. Eine chelatartige Koordination der NO_2-Gruppe, bei der zwei Metall-Sauerstoff-Bindungen ausgebildet werden (D), liegt z.B. in dem Komplex $Ni(\alpha\text{-picolin})_2(NO_2)_2$ vor [29]. Die Koordinationstypen (A) - (D) lassen sich anhand ihrer Schwingungsspektren unterscheiden.

C. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Reaktivität, Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen

Die bereits im Jahr 1959 von Nast und Bier [30] dargestellte Verbindung $Co(acac)_2(NO)$, 1 und die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Produkte 2 - 15 lassen sich in übersichtlicher Form in das Reaktionsschema in Abb. 1 einordnen.
Über die Struktur von 1 wurde bereits berichtet [31, 32]; die Kristallstrukturen der Verbindungen 2, 3, 5-9, 11 und 13 - 15 wurden im Verlaufe dieser Arbeit aufgeklärt. In Tab. I sind die Kristalldaten und die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmungen dieser Produkte zusammengestellt.

1.1. Reaktivität der NO-Komplexe

Eine auffällige Gemeinsamkeit der NO-Komplexe 1 - 4 (Abb. 1) ist ihre leichte Oxidierbarkeit zu Nitroverbindungen; die Reaktion läuft bereits mit Luftsauerstoff ab. Mit dieser Oxidation vollzieht sich aufgrund des geringeren Trans-Effektes der NO-Gruppe außerdem eine Erhöhung der Koordinationszahl auf sechs. Die Darstellung der Verbindungen 2 - 4 erfolgt über Substitution der Acetylacetonat-Liganden in 1 durch stärkere Brönsted-Säuren; dabei bleibt die Co-N-O-Gruppierung intakt.

Dagegen wird NO aus den Nitrosylkomplexen gemäß Gleichung 1 freigesetzt, wenn diese Verbindungen mit stark basischen Liganden wie z.B. Pyridin reagieren [32]:

$$Co(lig)_2(NO) + 2\ py \longrightarrow Co(lig)_2(py)_2 + NO \qquad (Gl.\ 1)$$

Abb. 1 : Reaktionsschema für die synthetisierten Cobaltverbindungen

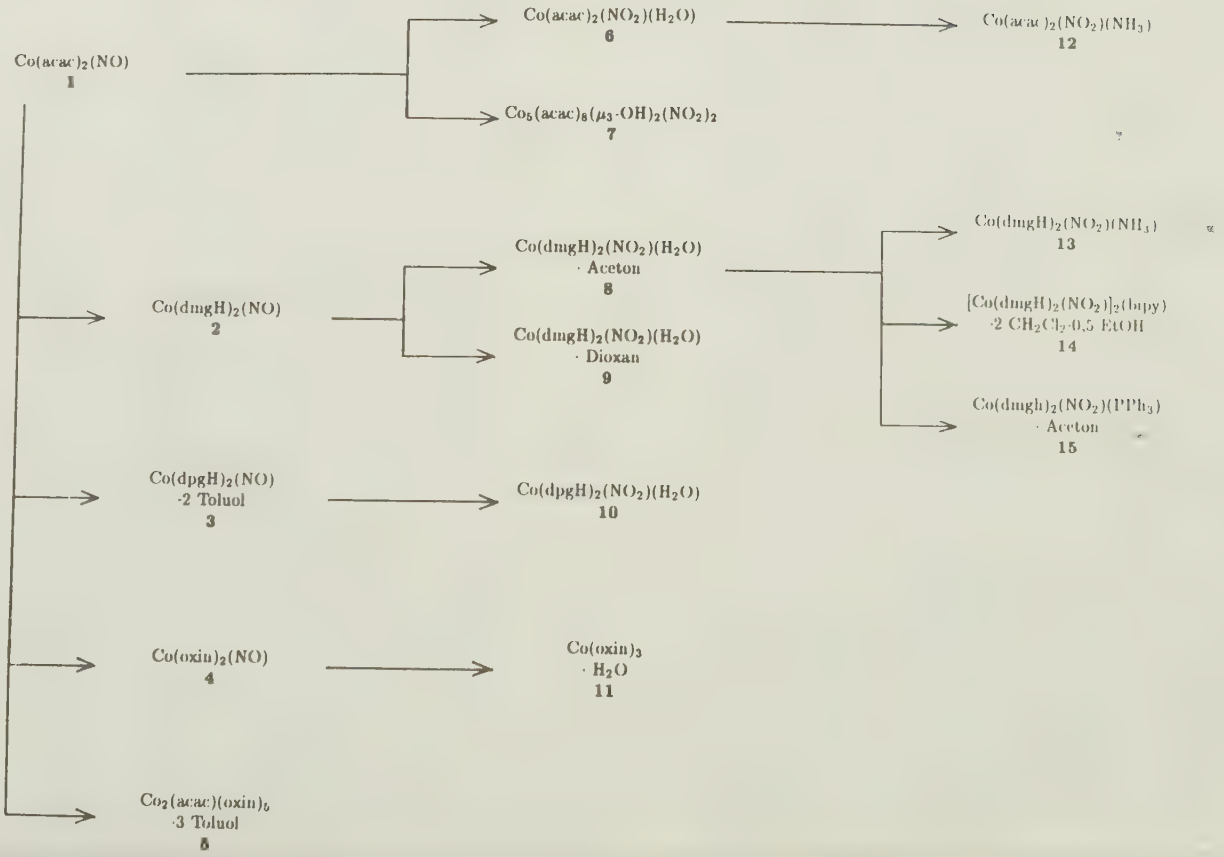


Tabelle I: Kristalldaten und
wichtigste Parameter der Strukturbestimmungen

$Co(dmgH)_2(NO)$,**2**
$Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol,**3**
$Co_2(acac)(oxin)_5\cdot 3$ Toluol,**5**

Verbindung (vgl. Abb. 1)		**2**	**3**	**5**
Meßtemperatur [°C]	T=	-80	-80	-80
Wellenlänge	λ =	MoK_α	CuK_α	MoK_α
Raumgruppe		$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a=	1048,3(4)	1156,3(6)	1664,2(9)
[pm bzw. Grad]	b=	1536,7(5)	1179,2(2)	1453,7(2)
	c=	2327(3)	1382,1(5)	1466(1)
	α =		92,01(2)	86,63(8)
	β =		91,49(4)	106,92(5)
	γ =		100,06(3)	115,89(7)
Volumen [$10^6 pm^3$]	V=	3747,9	1853,5	3042,2
Formeleinheiten	Z=	12	2	2
Dichte [g/cm^3]	ρ_x =	1,631	1,347	1,325
Anzahl Reflexe I>3σ(I)		3065	2529	2383
davon symmetrieunabhängig		3065	2369	2275
Scantyp		$\omega-\theta$	$\omega-\theta$	$\omega-\theta$
Beugungswinkelbereich [Grad]	θ =	3-26	5-57	2-23
Anzahl verfeinerter Parameter		515	413	416
Gütefaktoren [%]				
alle Atome isotrop		5,9	24,2	8,3
mit Absorptionskorrektur		5,5	11,9	8,0
endgültige Werte	R=	2,9	9,8	7,7
	R_w=	3,1	10,5	8,7

Tabelle I: Fortsetzung

$Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$,**6**
$Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$,**7**
$Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$ Aceton,**8**
$Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$ Dioxan,**9**

Verbindung (vgl. Abb. 1)		**6**	**7**	**8**	**9**
Meßtemperatur [°C]	T=	20	20	20	-80
Wellenlänge	λ =	CuK_α	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Raumgruppe		$P2_1/n$	$P2/n$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Gitterkonstanten	a=	704,9(9)	2227(1)	766,9(3)	757,9(2)
[pm bzw. Grad]	b=	1314,2(7)	1128,9(7)	882,8(8)	885,9(3)
	c=	1451,3(7)	2293(2)	1386,7(6)	1402,7(6)
	α =				
	β =	97,93(2)	104,79(3)	104,41(3)	98,67(3)
	γ =				
Volumen [10^6pm^3]	V=	1331,6	5572,3	909,3	931,0
Formeleinheiten	Z=	4	4	2	2
Dichte [g/cm^3]	ρ_x =	1,602	1,447	1,524	1,770
Anzahl Reflexe I>3σ(I)		2717	2681	955	1586
davon symmetrieunabhängig		2313	2561	647	1471
Scantyp		$\omega-\theta$	$\omega-\theta$	$\omega-\theta$	$\omega-\theta$
Beugungswinkelbereich [Grad]	θ =	4-65	3-18	3-25	3-29
Anzahl verfeinerter Parameter		173	344	125	163
Gütefaktoren [%]					
alle Atome isotrop		15,6	7,5	7,0	8,8
mit Absorptionskorrektur		10,8	6,7	6,0	8,0
endgültige Werte	R=	8,7	5,3	5,0	5,2
	R_w=	9,8	6,8	5,3	5,5

Tabelle I: Fortsetzung

$Co(oxin)_3 \cdot H_2O$,**11**
$Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$,**13**
$[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy) \cdot 2\ CH_2Cl_2 \cdot 0{,}5\ EtOH$,**14**
$Co(dmgh)_2(NO_2)(PPh_3) \cdot$ Aceton,**15**

Verbindung (vgl. Abb. 1)		11	13	14	15
Meßtemperatur [°C]	T=	20	-60	20	20
Wellenlänge	λ =	MoK_α	MoK_α	CuK_α	CuK_α
Raumgruppe		$P2_1/n$	R3	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a=	1092,4(4)	1716,9(9)	1613,6(3)	1997,5(6)
[pm bzw. Grad]	b=	1306,4(6)	1716,9(9)	1510,9(2)	1083,2(3)
	c=	1672,1(9)	1310,0(7)	1767,3(8)	1610,7(6)
	α =		90		
	β =	97.37(4)	90	91,69(3)	118,63(3)
	γ =		120		
Volumen [$10^6 pm^3$]	V=	2366,3	3344,2	4307,1	3058,9
Formeleinheiten	Z=	4	9	4	4
Dichte [g/cm^3]	ρ_x =	1,379	1,572	1,584	1,423
Anzahl Reflexe I>3σ(I)		2989	1506	3304	1872
davon symmetrieunabhängig		2825	983	3186	1807
Scantyp		$\omega - \theta$	$\omega - \theta$	$\omega - \theta$	ω
Beugungswinkelbereich [Grad]	θ =	3-24	3-22	5-60	5-60
Anzahl verfeinerter Parameter		326	152	542	249
Gütefaktoren [%]					
alle Atome isotrop		11,3	8,5	13,2	27,5
mit Absorptionskorrektur		10,6	6,5	10,5	13,0
endgültige Werte	R=	4,8	4,6	6,8	11,4
	R_w=	5,8	5,4	7,1	12,2

1.2. Reaktivität der NO_2-Komplexe

Die Nitrokomplexe 6 und 8-10 (Abb. 1) tragen in trans-Position zur NO_2-Gruppe einen Aquo-Liganden. Dieser Ligand kann durch stärker basische Reagenzien unter Beibehaltung der Koordinationszahl sechs substituiert werden. Mit den Stickstoffbasen Ammoniak und Bipyridin entstehen die Komplexe 12 - 14; 8 reagiert mit Triphenylphosphan zur Verbindung 15.

2. Substitutionsreaktionen an $Co(acac)_2(NO)$

1 bildet Einkernkomplexe mit quadratisch-pyramidaler Koordination des Cobalt-Zentralatoms; der Nitrosylligand besetzt die Pyramidenspitze, die Chelatliganden die Basis.
Acetylaceton ist eine schwache Brönsted-Säure und dementsprechend der Acetylacetonatligand eine starke Base. Substitutionsreaktionen nach der allgemeinen Gleichung 2 lassen sich daher mit zweizähnigen Liganden durchführen, die sauer genug sind, um das Acetylacetonat zu protonieren.

$$Co(acac)_2(NO) + 2\ ligH \longrightarrow Co(lig)_2(NO) + 2\ acacH \quad (Gl.\ 2)$$

Bei milden Reaktionsbedingungen verlaufen diese Umsetzungen unter Erhalt der Cobalt-Nitrosyl-Gruppe. Die Reaktion nach Gleichung 2 gelang mit den Liganden Dimethylglyoxim, Diphenylglyoxim und 8-Hydroxychinolin.

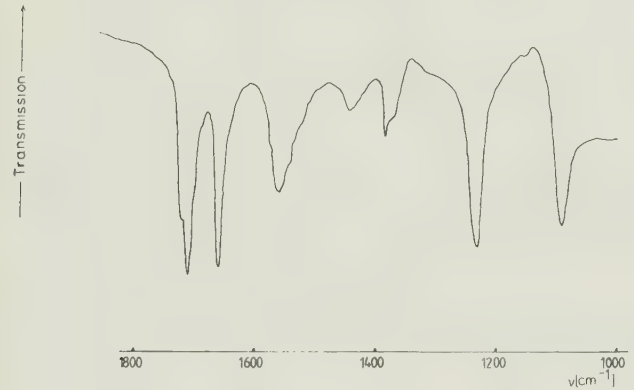
2.1. Reaktion von 1 mit $dmgH_2$; Struktur von $Co(dmgH)_2(NO)$

Die Umsetzung von 1 mit der stöchiometrischen Menge an Dimethylglyoxim (Gl. 2) liefert kristallines $Co(dmgH)_2(NO)$, 2.

Tamaki et al. [33] schlagen die direkte Umsetzung von $Co(dmgh)_2$ mit NO-Gas als alternativen Syntheseweg vor. Eine Kristallstrukturanalyse des von ihnen erhaltenen Produktes liegt nicht vor.

Die IR-Spektren von 2 im Bereich von 1000 - 1800 cm^{-1} ist in Abb. 2 gezeigt. Man findet zwei ausgeprägte Banden im Bereich der N-O-Streckschwingungsfrequenz bei 1655 und 1705 cm^{-1}, zusätzlich tritt bei 1720 cm^{-1} eine Schulter auf. Typisch für den Dimethylglyoximatliganden sind die Banden bei 1380 und 1440 cm^{-1}, die beispielsweise auch im $Ni(dmgh)_2$ [34] oder $Cu(dmgh)_2$ [35] gefunden werden.

Abb. 2 : IR-Spektrum von $Co(dmgh)_2(NO)$



Die Verbindung 2 ist diamagnetisch mit einer Suszeptibilität von $-59 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}. Nach dem Haberditzl'schen Inkrementsystem würde man einen stärkeren Diamagnetismus von ca. $-120 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1} erwarten [36] .

Zur Strukturbestimmung wurde ein quaderförmiger Einkristall von 2 mit den Abmessungen 0,75 x 0,3 x 0,3 mm ausgewählt. Die Gitterkonstanten (siehe Tab. I) wurden bei $-80^{\circ}C$ auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer mit MoK_{α}-Strahlung anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert. Direkte Methoden [37] erbrachten die Lagen der Co-Atome und weitere Fragmente des Moleküls; mit Differenzfouriersynthesen wurde das Strukturmodell vervollständigt. Die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung sind in Tab. I aufgeführt. 2 bildet quadratisch-pyramidale Einkernkomplexe mit der NO-Gruppe an der Pyramidenspitze. Die orthorhombische Elementarzelle enthält 12 Moleküle,

d.h. in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ liegen drei symmetrieunabhängige Komplexe in der asymmetrischen Einheit vor, die sich hauptsächlich in der Geometrie der Co-N-O--Gruppierung unterscheiden. Da das IR-Spektrum der Verbindung als KBr-Pressling registriert wurde, ergeben drei unterschiedliche Co-N-O-Gruppen drei Absorptionen im N-O-Valenzschwingungsbereich.

Die Co-N-O- Winkel für die drei Moleküle betragen 125,6(4), 126,8(4) und 133,1(3) Grad (Tab. II). In Abb. 3 ist eines der Moleküle gezeigt. Man erkennt die Orientierung der N-O-Gruppe in Richtung auf einen Dimethylglyoximat-Liganden. Die Wasserstoffatome zwischen den Chelatliganden konnten in einer Differenzfouriersynthese lokalisiert werden; es liegen asymmetrische H-Brücken mit O-H-Bindungslängen von ca. 100 bzw. 140 pm vor. Die zugehörigen Absorptionen im Schwingungsspektrum sind breit [38], intensitätsschwach und liegen um 2300 cm^{-1}. Die Lagekoordinaten der Nichtwasserstoffatome und der Brückenwasserstoffatome sowie die isotropen Temperaturfaktoren können Tab. III entnommen werden. (Weitere Informationen siehe D. 8.)

Abb. 3 : ORTEP-Zeichnung eines der drei ähnlichen, symmetrieunabhängigen Moleküle in $Co(dmgh)_2(NO)$

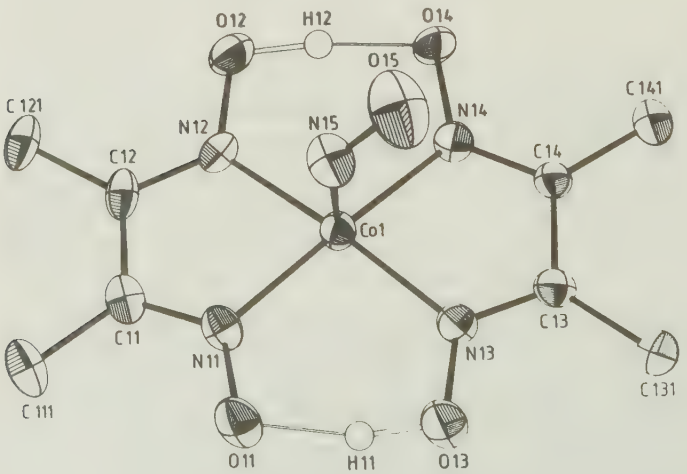


Tabelle II: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in $Co(dmgH)_2(NO)$; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Molekül 1		Molekül 2		Molekül 3	
Abstände [pm]					
Co1 - N11	190,3(4)	Co2 - N21	190,2(4)	Co3 - N31	191,9(4)
Co1 - N12	190,2(4)	Co2 - N22	190,6(4)	Co3 - N32	191,1(5)
Co1 - N13	188,1(5)	Co2 - N23	188,3(5)	Co3 - N33	189,3(4)
Co1 - N14	188,4(4)	Co2 - N24	189,0(4)	Co3 - N34	187,3(5)
Co1 - N15	181,9(5)	Co2 - N25	178,5(4)	Co3 - N35	179,7(4)
N15 - O15	113,3(7)	N25 - O25	106,6(7)	N35 - O35	113,0(7)
O11 - H11	147,0	O21 - H21	139,2	O31 - H31	105,1
O13 - H11	103,6	O24 - H21	108,8	O33 - H31	151,0
O12 - H12	109,5	O22 - H22	137,5	O32 - H32	146,4
O14 - H12	142,1	O23 - H22	116,5	O34 - H32	100,2
Winkel [Grad]					
Co1 - N15 - O15	125,6(4)	Co2 - N25 - O25	133,1(5)	Co3 - N35 - O35	126,8(4)
N11 - Co1 - N12	80,8(2)	N21 - Co2 - N22	81,1(2)	N31 - Co2 - N32	80,6(2)
N11 - Co1 - N13	97,7(2)	N21 - Co2 - N23	164,4(2)	N31 - Co2 - N33	97,2(2)
N11 - Co1 - N14	174,5(2)	N21 - Co2 - N24	96,3(2)	N31 - Co2 - N34	164,4(2)
N11 - Co1 - N15	91,9(2)	N21 - Co2 - N25	99,0(2)	N31 - Co2 - N35	100,9(2)
N12 - Co1 - N13	170,2(2)	N22 - Co2 - N23	96,8(2)	N32 - Co2 - N33	165,9(2)
N12 - Co1 - N14	98,7(2)	N22 - Co2 - N24	163,7(2)	N32 - Co2 - N34	96,4(2)
N12 - Co1 - N15	94,5(2)	N22 - Co2 - N25	98,7(2)	N32 - Co2 - N35	97,3(2)
N13 - Co1 - N14	81,8(2)	N23 - Co2 - N24	81,3(2)	N33 - Co2 - N34	81,9(2)
N13 - Co1 - N15	95,2(2)	N23 - Co2 - N25	96,6(2)	N33 - Co2 - N35	96,7(2)
N14 - Co1 - N15	93,6(2)	N24 - Co2 - N25	97,6(2)	N34 - Co2 - N35	94,7(2)

Tabelle III: Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co(dmgH)_2(NO)$ *)

Atom	x	y	z	B(iso)
Co1	0,88955(7)	0,00296(5)	0,47385(3)	1,85(1)
Co2	0,42916(7)	0,07835(4)	0,27368(3)	1,71(1)
Co3	1,20717(7)	-0,07348(5)	0,61666(3)	1,86(1)
O11	0,7900 (4)	-0,1681 (2)	0,4890 (2)	2,95(9)
O12	1,1394 (4)	0,0509 (2)	0,4335 (2)	2,67(8)
O13	0,6547 (4)	-0,0479 (2)	0,5266 (2)	3,29(9)
O14	0,9938 (4)	0,1718 (2)	0,4620 (2)	2,42(8)
O15	0,7692 (5)	0,0652 (4)	0,3828 (2)	5,4 (1)
O21	0,5222 (4)	-0,0868 (2)	0,2345 (2)	2,62(8)
O22	0,5403 (4)	0,2455 (2)	0,2547 (2)	2,75(9)
O23	0,3229 (4)	0,2459 (2)	0,2952 (2)	2,98(9)
O24	0,3015 (4)	-0,0856 (2)	0,2721 (2)	2,56(7)
O25	0,4463 (6)	0,0788 (6)	0,3865 (2)	9,7 (2)
O31	0,9753 (4)	-0,1700 (3)	0,5907 (2)	2,80(9)
O32	1,4302 (4)	-0,1396 (3)	0,6729 (2)	3,00(9)
O33	0,9709 (4)	-0,0073 (3)	0,5748 (1)	2,22(7)
O34	1,4194 (4)	0,0194 (3)	0,6617 (2)	2,82(8)
O35	0,8362 (5)	-0,4755 (3)	0,4750 (2)	5,1 (1)
N11	0,8904 (5)	-0,1208 (3)	0,4732 (2)	2,10(9)
N12	1,0592 (4)	-0,0160 (3)	0,4477 (2)	1,88(9)
N13	0,7334 (4)	0,0185 (3)	0,5123 (2)	2,09(9)
N14	0,8957 (4)	0,1249 (3)	0,4816 (2)	1,89(9)
N15	0,8213 (5)	0,0075 (3)	0,4020 (2)	3,0 (1)
N21	0,5409 (4)	-0,0006 (3)	0,2360 (2)	1,95(8)
N22	0,5520 (4)	0,1596 (3)	0,2459 (2)	2,04(9)
N23	0,3005 (5)	0,1600 (3)	0,2908 (2)	2,15(9)
N24	0,2896 (4)	0,0010 (3)	0,2797 (2)	2,01(8)
N25	0,4874 (5)	0,0668 (4)	0,3454 (2)	2,8 (1)
N31	1,0954 (5)	-0,1722 (3)	0,6129 (2)	2,09(9)
N32	1,3132 (5)	-0,1581 (3)	0,6533 (2)	2,21(9)
N33	1,0841 (4)	0,0124 (3)	0,5985 (2)	2,07(9)
N34	1,2994 (5)	0,0243 (3)	0,6408 (2)	2,12(9)
N35	1,2805 (5)	-0,0781 (3)	0,5469 (2)	2,59(9)

Tabelle III: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C11	0,9961(6)	-0,1575(3)	0,4575(2)	2,0(1)
C12	1,0964(6)	-0,0961(3)	0,4410(2)	2,1(1)
C13	0,7036(6)	0,0975(3)	0,5254(2)	2,0(1)
C14	0,7983(6)	0,1608(3)	0,5069(2)	1,8(1)
C21	0,6425(5)	0,0332(3)	0,2120(2)	1,9(1)
C22	0,6470(6)	0,1283(4)	0,2175(2)	2,2(1)
C23	0,1870(6)	0,1297(3)	0,2987(2)	2,1(1)
C24	0,1805(5)	0,0353(3)	0,2912(2)	2,0(1)
C31	1,1394(6)	-0,2446(4)	0,6319(2)	2,4(1)
C32	1,2684(6)	-0,2369(4)	0,6557(2)	2,5(1)
C33	1,1153(6)	0,0916(3)	0,6127(2)	2,2(1)
C34	1,2427(6)	0,0987(4)	0,6369(2)	2,3(1)
C111	1,0152(7)	-0,2543(4)	0,4569(3)	3,0(1)
C121	1,2211(6)	-0,1230(4)	0,4176(2)	2,8(1)
C131	0,6837(7)	0,1203(4)	0,5562(3)	3,6(1)
C141	0,7884(6)	0,2559(4)	0,5179(3)	3,0(1)
C211	0,7409(6)	-0,0182(4)	0,1812(2)	2,8(1)
C221	0,7501(6)	0,1826(4)	0,1924(3)	3,1(1)
C231	0,0756(6)	0,1849(4)	0,3136(2)	2,7(1)
C241	0,0599(6)	-0,0149(4)	0,2960(2)	2,9(1)
C311	1,0692(7)	-0,3287(4)	0,6305(3)	3,3(1)
C321	1,3403(7)	-0,3110(4)	0,6797(3)	3,4(1)
C331	1,0289(7)	0,1677(4)	0,6060(2)	2,9(1)
C341	1,3026(7)	0,1826(4)	0,6550(3)	3,3(1)
H11	0,7050	-0,1035	0,5156	5,0
H12	1,0703	0,1035	0,4394	5,0
H21	0,3984	-0,0917	0,2558	5,0
H22	0,4316	0,2558	0,2871	5,0
H31	0,0332	0,3945	0,9238	5,0
H32	0,9316	-0,4550	0,3339	5,0

*) Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Abb. 4 zeigt eine Elementarzelle der Verbindung 2. Zur Verdeutlichung der Symmetrieelemente wurde in Abb. 5 die Elementarzelle auf die bc-Ebene projeziert und die drei zueinander orthogonalen Schraubenachsen eingezeichnet, die das Molekül 1 in seine Symmetrieäquivalente in den anderen asymmetrischen Einheiten überführen.

Abb. 4 : Elementarzelle von $Co(dmgh)_2(NO)$;
zur besseren Übersicht wurden die Methylgruppen der Chelatliganden nicht eingezeichnet.

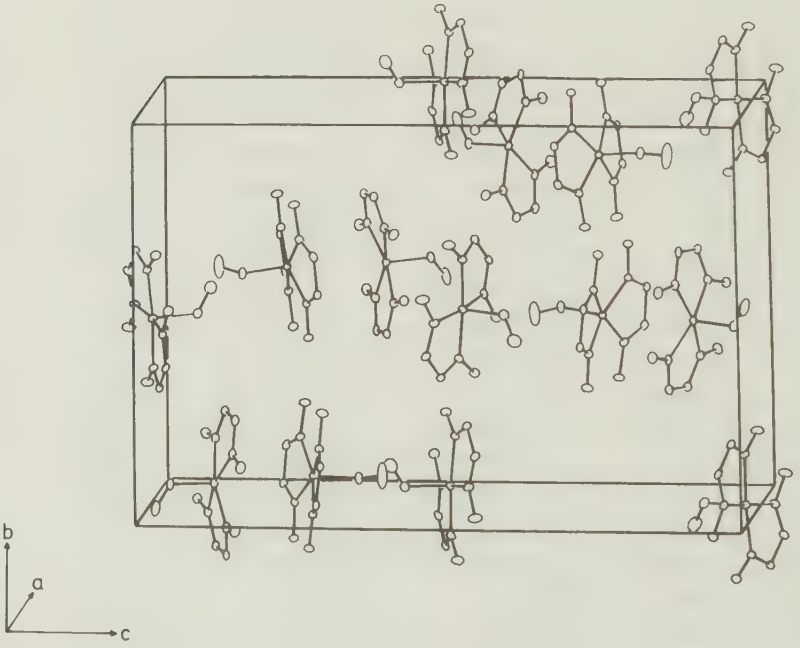
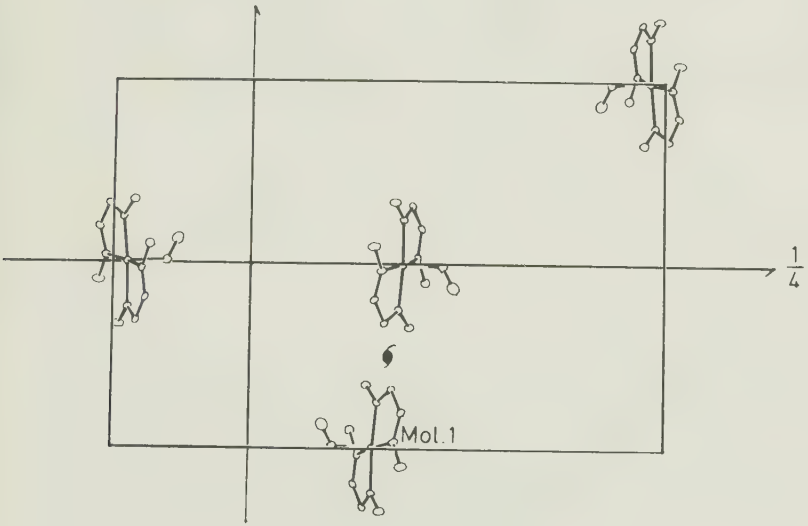


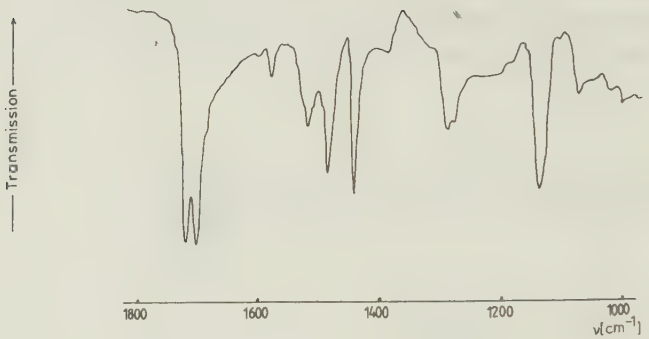
Abb. 5 : Projektion der Elementarzelle von $Co(dmgH)_2(NO)$ auf die [100] Ebene;
eingezeichnet wurden die Moleküle um Co1 und die drei Schraubenachsen, die die symmetrieäquivalenten Moleküle ineinander überführen.



2.2. Reaktion von 1 mit $dpgH_2$; Struktur von $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol

Nach Gleichung 2 kann 1 auch mit Diphenylglyoxim zum Produkt $Co(dpgH)_2(NO)$ umgesetzt werden.
Das Schwingungsspektrum von $Co(dpgH)_2(NO)$ (einen Ausschnitt zeigt Abb. 6) weist eine deutlich aufgespaltene Bande für die N-O-Streckschwingung mit Lage der Maxima bei 1720 bzw. 1700 cm^{-1} auf. Absorptionen bei 885, 730 und 687 cm^{-1} entsprechen dem typischen Bandenmuster der C-H-out-of-plane-Schwingungen eines monosubstituierten Sechsring-Aromaten. Die Verbindung zeigt Diamagnetismus mit einer Suszeptibilität von $\chi_{mol} = -206 \cdot 10^{-6} cm^3\ mol^{-1}$; dieser Wert

Abb. 6 : IR-Spektrum von $Co(dpgH_2)(NO)$

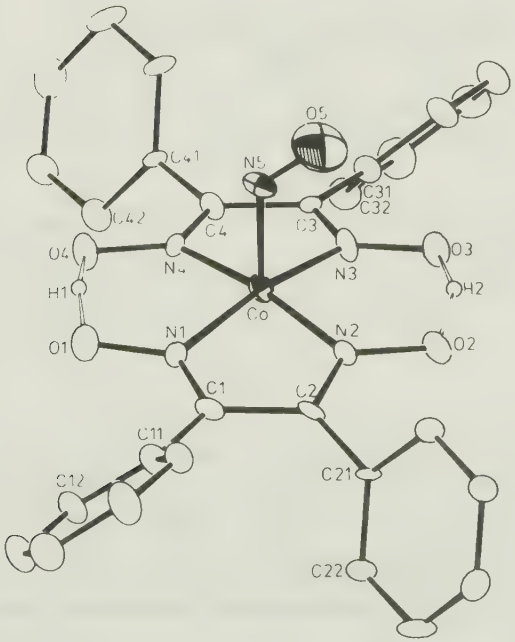


liegt im Betrag erwartungsgemäß höher als bei 2. Nach dem Haberditzl'schen Inkrementsystem wären ca. $-300 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1} zu erwarten;dieser Wert wird unter anderem deshalb nicht erreicht, weil die Phenylringe im $Co(dpgH)_2(NO)$ gegeneinander verdreht sind. Die Strukturbestimmung wird dadurch erschwert, daß die Verbindung mit zwei Molekülen Toluol auskristallisiert. Die Kristallstrukturanalyse wurde an einem transparenten, im Durchlicht rotbraunen Kristall der Abmessungen 0,3 x 0,3 x 0,2 mm bei $-80^{\circ}C$ mit CuK_{α}-Strahlung durchgeführt. 3 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung enthält Tab. I. Die Lage des zentralen Cobaltatoms ergab sich aus dem Inversionspeak 2x, 2y, 2z der Pattersonsynthese. Nach Verfeinerung der Position des Cobaltatoms erbrachte eine Differenzfouriersynthese die kompletten Ligandenmoleküle. Nach erneuter Verfeinerung konnten in einer weiteren Differenzfouriersynthese die beiden Toluolmoleküle gefunden werden. Eine der Methylgruppen ist fehlgeordnet; die stark verzerrte Geometrie des aromatischen Lösungsmittels ist sicher ein Artefakt, das zum großen Teil auf die sehr hohe Absorption [39] und die Lagefehlordnung zurückzuführen sein dürfte. Daß die Elementarzelle von 3 Lösungsmittel enthalten muß, folgt aus einer Abschätzung des Elementarzelleninhaltes nach der Methode von Kempster und

Lipson [40]. Die rasche Verwitterung der Kristalle bei Normalbedingungen erklärt wahrscheinlich auch die Aufspaltung der IR-Bande für die N-O-Valenzschwingung.
Die Molekülstruktur von 3 ist analog der von 2 aus mononuklearen Komplexen der Koordinationszahl fünf aufgebaut. Die beiden Phenylringe an jedem der basalen Diphenylglyoximato-Liganden sind um ca. 60° gegeneinander verdreht, Ring 1 und 3 bzw. 2 und 4 sind nahezu parallel ausgerichtet (Abb. 7a). Das Zentralatom befindet sich 19 pm über der Ausgleichsebene durch die Stickstoffatome der Chelatliganden. Der Co-N-O-Winkel liegt mit 125,8(9)° (Tab. IV) im gleichen Bereich wie die entsprechenden Winkel in 2.

Abb. 7 : ORTEP-Zeichnung des Moleküls in $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol in 2 verschiedenen Blickrichtungen

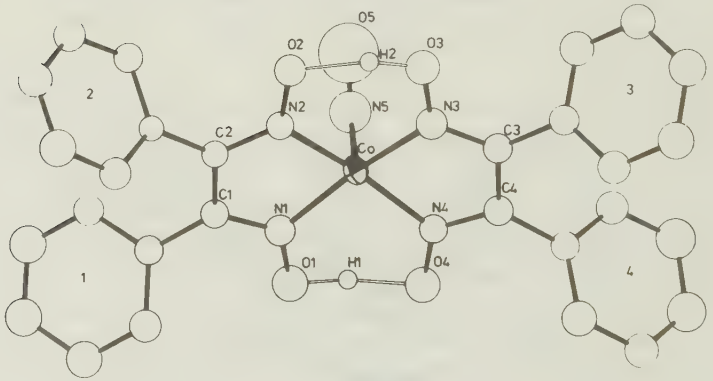
7a



Aus Abb. 7b ersieht man, daß die Projektion der NO-Gruppe auf die Basisfläche der tetragonalen Pyramide in 3 zwischen die Chelatliganden weist; dagegen nimmt der Nitrosylligand in 2 eine um 90° gegenüber dieser Orientierung gedrehte Position ein und liegt über einem der Chelatliganden. Die Ausrichtung gewinkelter Nitrosylgruppen in Phosphankomplexen wurde von Hoffmann [41] und Mingos [42] untersucht.

Abb. 7 : ORTEP-Zeichnungen des Moleküls in $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol aus 2 verschiedenen Blickrichtungen

7b



Wie auch in 2 konnten die Brückenwasserstoffatome lokalisiert werden. Auch im Komplex 3 liegen asymmetrische Wasserstoffbrükken vor; die mittleren O-H-Abstände betragen 109 bzw. 142 pm.

Abb. 8 zeigt eine Elementarzelle von $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol. In Tab. V sind die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome aufgeführt.
Weitere Tabellen werden hinterlegt.

Tabelle IV: Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände in $Co(dpgH)_2(NO)$;
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände [pm]		Winkel [Grad]	
Co - N1	188,4(6)	N1 - Co - N2	81,7(3)
Co - N2	186,1(7)	N1 - Co - N3	168,4(3)
Co - N3	187,7(6)	N1 - Co - N4	96,8(3)
Co - N4	190,7(6)	N1 - Co - N5	94,1(3)
Co - N5	179,1(8)	N2 - Co - N3	96,7(3)
N5 - O5	107,5(9)	N2 - Co - N4	168,6(3)
O1 - H1	110,1	N2 - Co - N5	94,5(3)
O4 - H1	142,0	N3 - Co - N4	82,4(3)
O2 - H2	142,6	N3 - Co - N5	97,4(3)
O3 - H2	108,8	N4 - Co - N5	97,0(3)
		Co - N5 - O5	125,8(9)

Abb. 8 : Elementarzelle von $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol

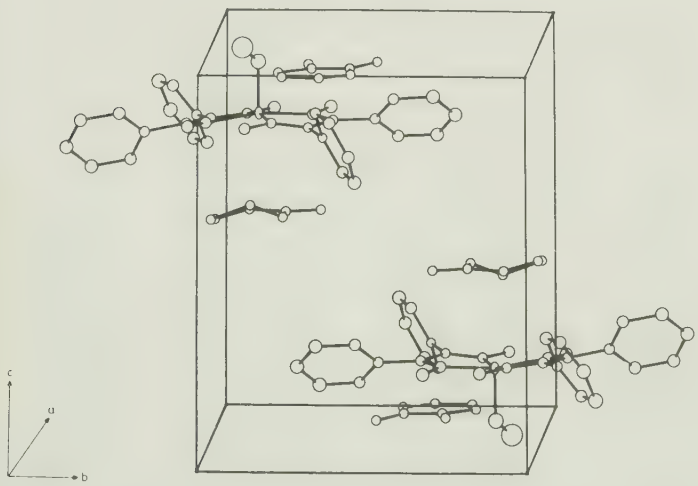


Tabelle V: Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co(dpgH)_2(NO)$;
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	B(iso)
Co	0,6179(2)	0,1130(2)	0,2334(2)	2,66(4)
O1	0,7677(8)	0,3373(7)	0,2080(8)	4,1 (2)
O2	1,0259(7)	0,0508(7)	0,3097(7)	3,4 (2)
O3	0,8602(7)	-0,1087(7)	0,2768(7)	3,7 (2)
O4	0,5994(7)	0,1785(7)	0,1825(8)	3,9 (2)
O5	0,921 (1)	0,051 (1)	0,083 (1)	11,6 (5)
N1	0,8457(8)	0,2754(9)	0,2405(8)	2,7 (2)
N2	0,9707(9)	0,1367(8)	0,2853(7)	2,5 (2)
N3	0,7829(9)	-0,0459(8)	0,2527(8)	3,2 (3)
N4	0,6528(8)	0,0926(8)	0,2064(7)	2,4 (2)
N5	0,862 (1)	0,104 (1)	0,1104(9)	4,8 (3)
C1	0,950 (1)	0,327 (1)	0,2729(9)	2,7 (3)
C2	1,024 (1)	0,244 (1)	0,3032(9)	2,3 (3)
C3	0,671 (1)	-0,094 (1)	0,2354(9)	2,2 (3)
C4	0,597 (1)	-0,014 (1)	0,210 (1)	2,8 (3)
C11	0,991 (1)	0,452 (1)	0,276 (1)	3,2 (3)
C12	0,919 (1)	0,529 (1)	0,307 (1)	3,5 (3)
C13	0,956 (1)	0,645 (1)	0,309 (1)	4,4 (4)
C14	1,068 (1)	0,690 (1)	0,277 (1)	4,7 (4)
C15	1,139 (1)	0,616 (1)	0,244 (1)	4,9 (4)
C16	1,102 (1)	0,499 (1)	0,244 (1)	3,4 (3)
C21	1,141 (1)	0,278 (1)	0,3518(8)	1,9 (3)
C22	1,156 (1)	0,337 (1)	0,439 (1)	3,0 (3)
C23	1,264 (1)	0,365 (1)	0,485 (1)	4,1 (4)
C24	1,359 (1)	0,337 (1)	0,436 (1)	3,7 (4)
C25	1,348 (1)	0,279 (1)	0,348 (1)	3,1 (3)
C26	1,238 (1)	0,248 (1)	0,304 (1)	2,9 (3)
C31	0,625 (1)	-0,219 (1)	0,251 (1)	2,9 (3)
C32	0,524 (1)	-0,252 (1)	0,303 (1)	3,5 (3)
C33	0,481 (1)	-0,368 (1)	0,314 (1)	4,8 (4)
C34	0,539 (1)	-0,450 (1)	0,276 (1)	4,5 (4)
C35	0,638 (1)	-0,418 (1)	0,224 (1)	4,1 (4)

Tabelle V: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C36	0,681 (1)	-0,304 (1)	0,214 (1)	3,6(3)
C41	0,471 (1)	-0,047 (1)	0,1798(9)	2,4(3)
C42	0,387 (1)	-0,006 (1)	0,237 (1)	3,7(3)
C43	0,269 (1)	-0,036 (1)	0,206 (1)	3,6(3)
C44	0,237 (1)	-0,106 (1)	0,129 (1)	4,8(4)
C45	0,319 (1)	-0,148 (1)	0,068 (1)	4,6(4)
C46	0,435 (1)	-0,117 (1)	0,101 (1)	3,3(3)
C51	0,170 (2)	0,335 (2)	0,009 (2)	7,8(5)
C52	0,205 (2)	0,224 (2)	0,025 (2)	8,0(6)
C53	0,326 (2)	0,229 (2)	0,059 (2)	7,4(5)
C54	0,387 (2)	0,333 (2)	0,072 (2)	8,4(6)
C55	0,355 (2)	0,434 (2)	0,056 (2)	10,3(7)
C56	0,255 (2)	0,433 (2)	0,025 (2)	7,8(5)
C61	0,311 (3)	0,797 (3)	0,545 (2)	14,0(1)
C62	0,361 (2)	0,902 (2)	0,551 (2)	11,9(8)
C63	0,332 (3)	1,010 (3)	0,522 (2)	14,0(1)
C64	0,205 (2)	1,025 (2)	0,497 (2)	9,1(6)
C65	-0,818 (3)	-0,089 (3)	-0,497 (2)	13,0(9)
C66	0,169 (2)	0,811 (2)	0,500 (2)	7,4(5)
C511	0,063 (4)	0,356 (4)	-0,023 (4)	10,0(1)
C561	0,157 (6)	0,487 (6)	-0,017 (5)	16,0(2)
C611	0,283 (2)	0,686 (2)	0,539 (2)	11,6(8)
H1	0,6952	0,2714	0,1777	8,0
H2	0,9453	-0,0546	0,2929	8,0

2.3. Reaktion mit oxinH ; Struktur von $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol

Bei der Substitution der acac-Liganden in 1 durch die konjugierte Base des 8-Hydroxychinolins entsteht der Komplex $Co(oxin)_2(NO)$, 4.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die NO-Valenzschwingungsfrequenz bei 1650 cm^{-1} und darüberhinaus typische Banden des Liganden, z.B. ein charakteristisches Muster von C(aryl)-H--out-of-plane-Schwingungen im Bereich um 800 cm^{-1}.

Versuche, Einkristalle von 4 zu erhalten, blieben erfolglos. Bei mehreren Reaktionsansätzen nach Gleichung 2 wurden bei Kristallisationsversuchen in geringer Ausbeute rote Kristalle erhalten, die bei Raumbedingungen rasch verwittern. Sie erwiesen sich als die Verbindung $Co_2(acac)(oxin)_5$. Dieses Produkt kristallisiert aus Toluol mit den in Tab. I aufgeführten Gitterkonstanten als $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol, 5 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Strukturanalyse zeigt, daß zwei verschiedene Cobaltkomplexe $Co(acac)(oxin)_2$ (Abb. 9a) und $Co(oxin)_3$ (Abb. 9b) in der Festkörperstruktur getrennt nebeneinander vorliegen: Das zentrale Co--Atom weist in beiden Komplexen die Koordinationszahl sechs auf und ist verzerrt-oktaedrisch von zweizähnigen Chelatliganden umgeben. Das Molekül $Co(oxin)_3$ zeigt nicht die hohe Punktsymmetrie C_3, die dem fac-Isomeren entspräche. Das Koordinationspolyeder aus je drei N- und O-Atomen muß als mer-Isomeres betrachtet werden (Tab. VI).

Im $Co(acac)(oxin)_2$ ist das Co-Atom von zwei verschiedenen Chelatliganden umgeben: Da das Zentralatom mit dem acac-Liganden einen Sechsring, mit den oxin-Liganden dagegen Fünfringe ausbildet, ist der von den acac-Sauerstoffatomen mit Co gebildete Winkel größer als die Winkel N(oxin)-Co-O(oxin) (Tab. VI). Die Verbindung $Co(en)_2(oxin')ClO_4$, die neben einem 8-Hydroxychinolin--Derivat auch Ethylendiamin und damit ebenfalls zwei verschiedene Chelatliganden im gleichen Komplex enthält, wurde von Korvenranta und Saarinen [43] beschrieben.

Abb. 9a : ORTEP-Zeichnung des Komplexes $Co(acac)(oxin)_2$ in $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol

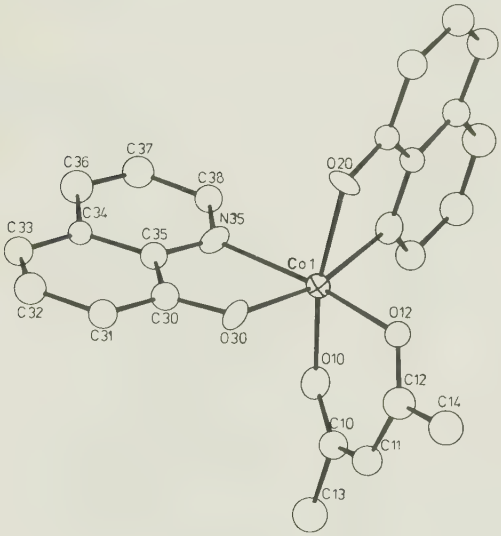


Abb. 9b : ORTEP-Zeichnung des Komplexes $Co(oxin)_3$ in $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol

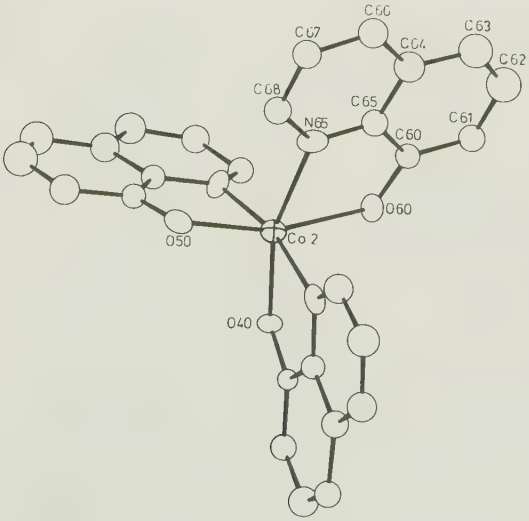


Tabelle VI: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in $Co(acac)(oxin)_5 \cdot 2$ Toluol; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

$Co(acac)(oxin)_2$-Komplex

Abstände [pm]		Winkel [Grad]	
Co1 - O10	203,4(7)	O10 - Co1 - O12	88,7(3)
Co1 - O12	204,3(6)	O10 - Co1 - O20	168,0(2)
Co1 - O20	210,6(6)	O10 - Co1 - O30	97,3(2)
Co1 - O30	208,9(5)	O10 - Co1 - N25	94,0(3)
Co1 - N25	210,5(8)	O10 - Co1 - N35	95,3(3)
Co1 - N35	213,4(8)	O12 - Co1 - O20	85,7(2)
		O12 - Co1 - O30	88,5(2)
		O12 - Co1 - N25	101,0(3)
		O12 - Co1 - N35	165,7(3)
		O20 - Co1 - O30	93,1(2)
		O20 - Co1 - N25	76,8(3)
		O20 - Co1 - N35	92,8(3)
		O30 - Co1 - N25	165,4(3)
		O30 - Co1 - N35	77,4(3)
		N25 - Co1 - N35	92,5(3)

$Co(oxin)_3$-Komplex

Abstände [pm]		Winkel [Grad]	
Co2 - O40	206,1(5)	O40 - Co2 - O50	105,1(3)
Co2 - O50	202,3(7)	O40 - Co2 - O60	89,7(3)
Co2 - O60	217,3(6)	O40 - Co2 - N45	77,7(3)
Co2 - N45	210,2(7)	O40 - Co2 - N55	89,2(3)
Co2 - N55	208,5(7)	O40 - Co2 - N65	161,3(3)
Co2 - N65	212,2(8)	O50 - Co2 - O60	162,8(3)
		O50 - Co2 - N45	96,8(3)
		O50 - Co2 - N55	79,4(3)
		O50 - Co2 - N65	92,1(3)
		O60 - Co2 - N45	94,8(3)
		O60 - Co2 - N55	92,5(3)
		O60 - Co2 - N65	74,5(3)
		N45 - Co2 - N55	164,9(3)
		N45 - Co2 - N65	93,4(3)
		N55 - Co2 - N65	101,2(3)

Die Anordnung der Komplexe $Co(acac)(oxin)_2$ und $Co(oxin)_3$ sowie der Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle geht aus Abb. 10 hervor. In Tab. VII sind die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome aufgeführt, weitere Tabellen wurden hinterlegt.

Abb. 10 : Elementarzelle von $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol

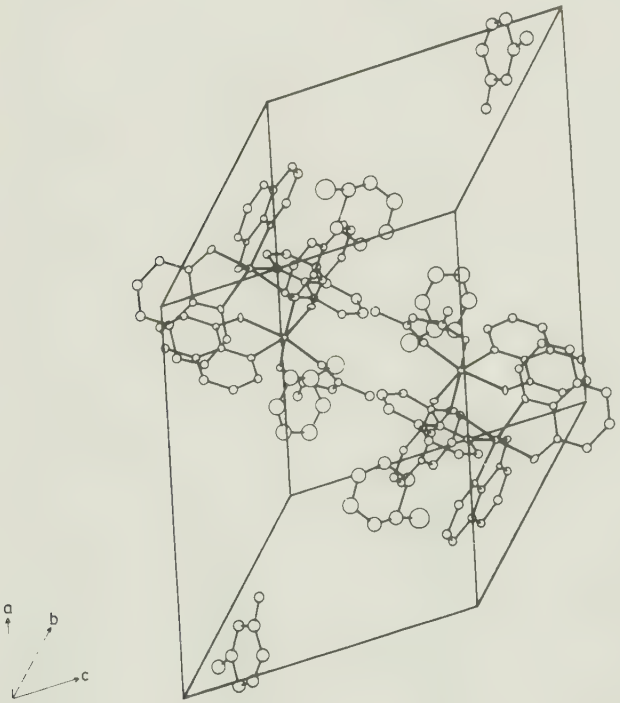


Tabelle VII: Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co(acac)(oxin)_5 \cdot 2$ Toluol; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	B(iso)
Co1	0,3755(2)	0,4690(2)	0,2221(2)	2,76(6)
Co2	0,2807(2)	0,7190(2)	0,0193(2)	2,93(6)
O10	0,4710(7)	0,4626(9)	0,3429(9)	4,0 (4)
O12	0,4830(7)	0,5532(9)	0,1666(8)	3,5 (3)
O20	0,2873(8)	0,4593(8)	0,0832(8)	3,1 (3)
O30	0,3785(7)	0,6061(8)	0,2625(8)	3,0 (3)
O40	0,2081(7)	0,5673(8)	0,0415(8)	2,8 (3)
O50	0,2091(8)	0,7371(9)	-0,1125(9)	4,1 (4)
O60	0,3924(7)	0,7350(9)	0,1485(8)	3,8 (3)
N25	0,3361(9)	0,320 (1)	0,167 (1)	3,7 (4)
N35	0,2631(9)	0,417 (1)	0,284 (1)	3,4 (4)
N45	0,1915(9)	0,726 (1)	0,092 (1)	3,0 (4)
N55	0,3405(9)	0,6742(9)	-0,0657(9)	2,8 (4)
N65	0,3700(9)	0,879 (1)	0,046 (1)	3,5 (4)
C10	0,556 (1)	0,533 (1)	0,367 (1)	3,9 (5)
C11	0,601 (1)	0,606 (1)	0,315 (1)	4,1 (5)
C12	0,564 (1)	0,612 (1)	0,218 (1)	4,5 (5)
C13	0,611 (1)	0,522 (2)	0,472 (2)	5,6 (6)
C14	0,625 (1)	0,692 (2)	0,166 (2)	5,8 (6)
C20	0,252 (1)	0,370 (1)	0,034 (1)	3,0 (4)
C21	0,189 (1)	0,345 (1)	-0,063 (1)	3,7 (5)
C22	0,156 (1)	0,247 (1)	-0,105 (1)	4,3 (5)
C23	0,183 (1)	0,176 (1)	-0,064 (1)	3,8 (5)
C24	0,240 (1)	0,195 (1)	0,029 (1)	3,2 (4)
C25	0,278 (1)	0,295 (1)	0,077 (1)	3,0 (4)
C26	0,270 (1)	0,127 (1)	0,079 (1)	4,6 (5)
C27	0,330 (1)	0,148 (1)	0,167 (1)	4,3 (5)
C28	0,364 (1)	0,249 (1)	0,212 (1)	3,9 (5)
C30	0,319 (1)	0,598 (1)	0,308 (1)	3,4 (4)
C31	0,309 (1)	0,677 (1)	0,343 (1)	3,7 (4)
C32	0,240 (1)	0,655 (1)	0,391 (1)	4,4 (5)
C33	0,182 (1)	0,564 (1)	0,403 (1)	3,5 (4)
C34	0,186 (1)	0,481 (1)	0,365 (1)	2,7 (4)

Tabelle VII: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C35	0,254(1)	0,498(1)	0,320(1)	3,3(4)
C36	0,124(1)	0,376(1)	0,369(1)	4,2(5)
C37	0,132(1)	0,299(1)	0,334(1)	4,5(5)
C38	0,201(1)	0,320(1)	0,290(1)	3,3(4)
C40	0,139(1)	0,548(1)	0,081(1)	2,2(4)
C41	0,079(1)	0,450(1)	0,095(1)	3,5(4)
C42	0,009(1)	0,438(1)	0,136(1)	4,8(5)
C43	-0,002(1)	0,517(1)	0,163(1)	3,8(5)
C44	0,060(1)	0,617(1)	0,154(1)	3,9(5)
C45	0,131(1)	0,633(1)	0,110(1)	3,0(4)
C46	0,060(1)	0,712(1)	0,182(1)	4,5(5)
C47	0,120(1)	0,830(2)	0,166(2)	5,1(5)
C48	0,185(1)	0,807(1)	0,119(1)	4,8(5)
C50	0,230(1)	0,710(1)	-0,181(1)	3,5(4)
C51	0,187(1)	0,711(1)	-0,278(1)	4,8(5)
C52	0,216(1)	0,684(2)	-0,347(2)	6,3(6)
C53	0,284(1)	0,653(2)	-0,329(2)	6,1(6)
C54	0,327(1)	0,645(1)	-0,232(1)	4,2(5)
C55	0,301(1)	0,673(1)	-0,159(1)	3,4(4)
C56	0,398(1)	0,612(1)	-0,200(1)	4,3(5)
C57	0,437(1)	0,609(1)	-0,107(1)	4,1(5)
C58	0,405(1)	0,638(1)	-0,037(1)	3,7(5)
C60	0,455(1)	0,834(1)	0,183(1)	3,5(4)
C61	0,527(1)	0,858(1)	0,266(1)	4,2(5)
C62	0,585(1)	0,961(2)	0,294(2)	6,3(6)
C63	0,575(1)	1,036(2)	0,244(2)	6,2(6)
C64	0,504(1)	1,013(1)	0,157(2)	4,9(5)
C65	0,439(1)	0,910(1)	0,126(1)	4,1(5)
C66	0,487(1)	1,087(1)	0,098(1)	4,1(5)
C67	0,418(1)	1,057(1)	0,013(1)	4,7(5)
C68	0,356(1)	0,950(1)	-0,011(1)	4,2(5)
C71	-0,035(2)	0,237(2)	-0,448(2)	12,0(1)
C72	-0,004(2)	0,322(2)	-0,409(2)	11,0(1)
C73	0,094(2)	0,398(3)	-0,360(3)	15,0(1)

Tabelle VII: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C74	0,139 (2)	0,339 C3)	-0,369 (3)	13,1(1)
C75	0,111 (2)	0,246 (2)	-0,418 (2)	10,0(9)
C76	0,020 (2)	0,173 (2)	-0,468 (2)	11,0(1)
C77	-0,101 (4)	0,149 (4)	-0,490 (4)	24,0(2)
C81	-0,089 (2)	0,117 (2)	0,154 (2)	7,0(7)
C82	-0,102 (2)	0,058 (2)	0,227 (2)	8,7(8)
C83	-0,044 (2)	0,004 (2)	0,272 (2)	9,4(9)
C84	0,023 (2)	0,026 (2)	0,225 (2)	8,9(8)
C85	0,046 (2)	0,077 (2)	0,157 (2)	9,8(9)
C86	-0,015 (2)	0,128 (2)	0,119 (2)	9,3(9)
C87	-0,180 (3)	0,032 (3)	0,260 (3)	6,0(1)
C88	0,016 (4)	0,157 (5)	0,059 (5)	11,0(2)
C91	0,445 (2)	0,170 (3)	0,456 (3)	14,0(1)
C92	0,352	0,122	0,437	17,0(2)
C93	0,2948(2)	0,0303(2)	0,4067(2)	13,0(1)
C94	0,334 (3)	-0,028 (3)	0,378 (3)	15,0(1)
C95	0,422 (2)	0,022 (3)	0,383 (3)	14,0(1)
C96	0,490 (3)	0,133 (3)	0,425 (3)	15,0(1)
C97	0,377 (3)	0,223 (3)	0,486 (3)	18,0(2)
H11	0,6679	0,6679	0,3554	7,0
H21	0,1875	0,4160	-0,0839	7,0
H22	0,1109	0,2296	-0,1700	7,0
H23	0,1660	0,1035	-0,0839	7,0
H26	0,2470	0,0578	0,0469	7,0
H27	0,3125	0,1035	0,2285	7,0
H28	0,4160	0,2910	0,2695	7,0
H31	0,3750	0,7500	0,3750	7,0
H32	0,2365	0,7124	0,4180	7,0
H33	0,1250	0,5195	0,4375	7,0
H36	0,0728	0,3620	0,3977	7,0
H37	0,0820	0,2285	0,3320	7,0
H38	0,2285	0,2695	0,2910	7,0

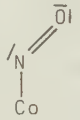
Tabelle VII: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
H41	0,0820	0,3945	0,0820	7,0
H42	-0,0344	0,3675	0,1438	7,0
H43	-0,0522	0,5056	0,1907	7,0
H46	0,0139	0,7080	0,2136	7,0
H47	0,1196	0,8664	0,1865	7,0
H48	0,2304	0,8750	0,1464	7,0
H51	0,1250	0,7304	-0,2695	7,0
H52	0,1852	0,6888	-0,4147	7,0
H53	0,3029	0,6367	-0,3815	7,0
H56	0,4375	0,5839	-0,2500	7,0
H57	0,5000	0,4160	0,1035	7,0
H58	0,5625	0,3535	0,9570	7,0
H61	0,4785	0,2070	0,7285	7,0
H62	0,6374	0,9791	0,3562	7,0
H63	0,6250	0,1250	o,2695	7,0
H66	0,5625	0,1445	0,1250	7,0
H67	0,3945	0,0820	0,9570	7,0
H68	0,6875	0,0820	0,0625	7,0
H131	0,5820	0,4375	0,4570	7,0
H132	0,6875	0,5625	0,4804	7,0
H133	0,6048	0,5466	0,5302	7,0
H141	0,6464	0,6464	0,1464	7,0
H142	0,6875	0,7304	0,2089	7,0
H143	0,5949	0,7317	0,1266	7,0

3. Die Oxidationsstufe des Cobalts in den NO-Komplexen

Die Oxidationsstufe der Metallatome in den Übergangsmetallnitrosylkomplexen ist häufig diskutiert worden. Eine zusammenfassende Betrachtung unserer Verbindungen 1 - 4 ergibt folgendes Bild:

Die Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 1 - 3 zeigt, daß die Co-N-O-Gruppe in allen Fällen stark gewinkelt ist. Die Bindungswinkel zwischen 120 und 135° stehen in Einklang mit der Valenzstrichformel



wobei am sp^2-hybridisierten Stickstoff ein freies Elektronenpaar vorhanden ist. In Tab. VIII sind noch einmal Bindungswinkel und Abstände in den Metall-Nitrosyl-Gruppierungen zusammengestellt.

Tab. VIII : Geometrie der Co-N-O-Gruppen in 1 - 3; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Verbindung		Co-N [pm]	N-O [pm]	Co-N-O [Grad]
1		182,0(4)	116,3(6)	120,4(3)
2	Mol. 1	181,9(5)	113,3(7)	125,6(4)
	Mol. 2	178,5(4)	106,6(7)	133,1(5)
	Mol. 3	179,7(4)	113,0(7)	126,8(4)
3		179,1(8)	107,5(9)	125,8(9)

Dabei läßt sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen Bindungsstärke und Metall-Nitrosyl-Bindungswinkel erkennen. In der Verbindung mit dem kleinsten Co-N-O-Winkel ist die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung im Liganden besonders geschwächt. Der Ligand hat ausgeprägten NO^--Charakter und Elektronendichte wird vom Metall in ein π^*-MO des Liganden abgegeben. Dagegen weist die Verbindung

mit dem größten Co-N-O-Winkel einen signifikant kleineren N-O--Abstand auf; offenbar ist hier die Bindungsordnung im NO-Liganden höher. In diesem Zusammenhang muß aber erwähnt werden, daß die Genauigkeit der Bestimmung von N-O-Abständen durch die Standardabweichung nur unzureichend beschrieben wird. Das Sauerstoffatom des Nitrosylliganden weist im Falle einiger NO-Komplexe relativ hohe Temperaturparameter auf. Wenn diese Parameter, wie allgemein üblich, durch einen symmetrischen 3x3-Tensor beschrieben werden, liegt die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Sauerstoffatoms scheinbar näher am Molekülzentrum als dies in Wirklichkeit der Fall ist [44]. Eine Abschätzung dieses Effektes läßt beispielsweise im Fall des $Co(dpgH)_2(NO)\cdot 2$ Toluol eine scheinbare Bindungsverkürzung von bis zu 3 pm erwarten. Im Falle einer vergleichbaren Verbindung nennen Enemark und Mitarbeiter [45] ebenfalls einen Wert in dieser Größenordnung.

Die mit abnehmendem Bindungswinkel Co-N-O sinkende Bindungsordnung der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung läßt sich auch bei einem Vergleich der Schwingungsspektren von Komplexen mit linearer Nitrosylgruppe [46, 47] gegenüber Verbindungen wie $\underline{1}$ - $\underline{3}$, wahrscheinlich auch $\underline{4}$, mit gewinkelter Metall-N-O-Anordnung feststellen: Während unsere Komplexe $\underline{1}$ - $\underline{4}$ IR-Absorptionen im Bereich zwischen 1600 und 1550 cm^{-1} aufweisen, zeigt beispielsweise das System von $Co(NO)(CO)_3$ die ν(N-O)-Schwingung bei 1806 cm^{-1} [48]. Man darf aber nicht übersehen, daß der Zusammenhang zwischen Strukturparametern wie Bindungslänge oder Bindungswinkel einerseits und Bindungsordnung andererseits [49] schlechter quantifizierbar ist als der zwischen Bindungsordnung und Kraftkonstante [50]. Daher gibt es eine deutliche Überlappung der Frequenzbereiche für gewinkelte und lineare Metall--N-O-Gruppierungen, so daß die IR-Spektroskopie allein nur bedingt Strukturaussagen liefern kann [51].

Mit der Koordination eines NO^--Liganden an ein Co(III)-Zentralatom steht auch der beobachtete Diamagnetismus der Verbindungen $\underline{1}$ [52], $\underline{2}$ und $\underline{3}$ in Einklang: Im Falle von d^6-low-spin-Systemen sollten nur gepaarte Elektronen vorliegen, und tatsächlich wird von Co(III) fast immer eine low-spin-Anordnung der Elektronen bevorzugt.

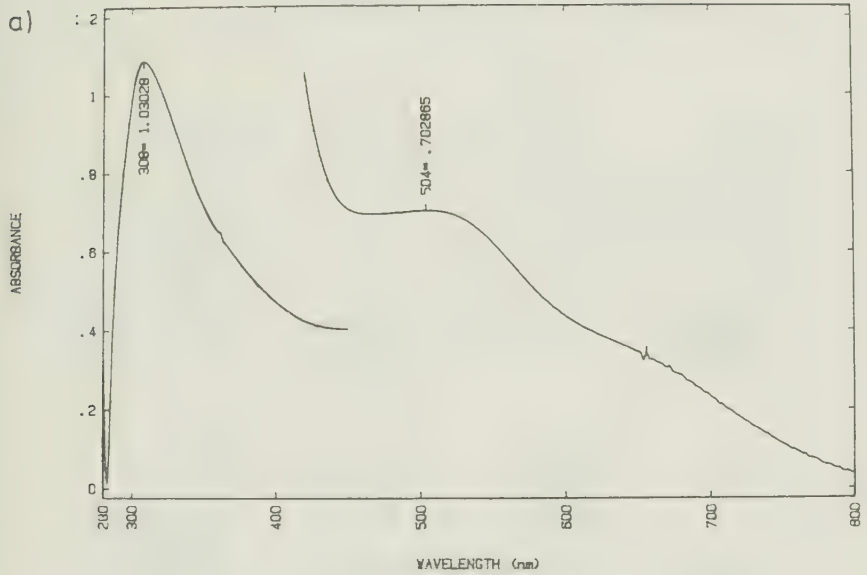
Von den Komplexen 2 und 3 liegen XPS-Messungen vor. In einer früheren Untersuchung wurden an low-spin Co(III)-Komplexen ähnliche Werte für die Bindungsenergien gefunden wie sie bei unseren Komplexen auftreten [53]. Tab. IX zeigt eine Gegenüberstellung der Meßwerte.

Tab. IX : Elektronenbindungsenergien [eV]

Verbindung	Co 2p3/2	N1s	O1s
$Co(dmgH)_2(NO)$	782,0	402,2	534,0
$Co(dpgH)_2(NO)$	781,4	401,6	533,2
$HCo(dmgH)(N_3)_2$	781,3	400,9	532,5

Die Unterschiede in der Elektronenbindungsenergie der 1s-Elektronen an Stickstoffatomen und der axialen NO-Liganden können nicht eindeutig aufgelöst werden. Möglicherweise entspricht eine Schulter bei 403 eV der Elektronenbindungsenergie des 1s--Orbitals im NO-Stickstoff. Für Nitrit-Stickstoff wird in ähnlichen Komplexen ein vergleichbarer Wert gefunden [53].
Für das Vorliegen eines low-spin Co(III)-Komplexes spricht auch, daß die bei paramagnetischen Co(II)-Verbindungen auftretenden sekundären "shake-up"-Peaks im Co-Spektrum fehlen [54].
Von den Komplexen 1 - 3 wurde auch das Elektronenspektrum aufgenommen. Abb. 11 gibt die UV/vis-Spektren der Verbindungen 2 und 3 wieder. Sie zeigen Banden hoher Extinktion im UV, die wahrscheinlich auf $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergänge in den Liganden zurückzuführen sind. Im sichtbaren Bereich des Spektrums kann man die Ligandenfeldübergänge anhand des Energieniveauschemas (Abb. XII) für die tetragonale Pyramide interpretieren [55].
Wenn man die energetisch günstigsten Orbitale in einer low-spin-Anordnung mit den sechs d-Elektronen für ein Co(III)-Atom besetzt, erkennt man, daß ein Übergang mit $\Delta E = 1,72$ und einer $\Delta E = 10$ Dq erfolgen kann. Geht man davon aus, daß der erstere eher im Nahen Infrarot zu erwarten ist, kann man aus den im sichtbaren Teil des Spektrums gefundenen Absorptionen die Ligandenfeldaufspaltung 10 Dq für die Komplexe berechnen Tab. X).

Abb. 11 : Elektronenspektren von
a) $Co(dmgH)_2(NO)$
b) $Co(dpgH)_2(NO)$



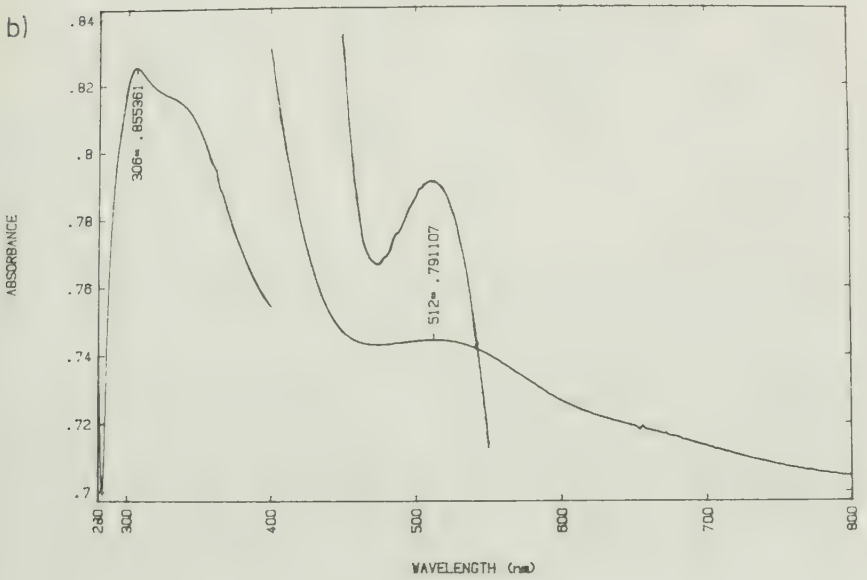
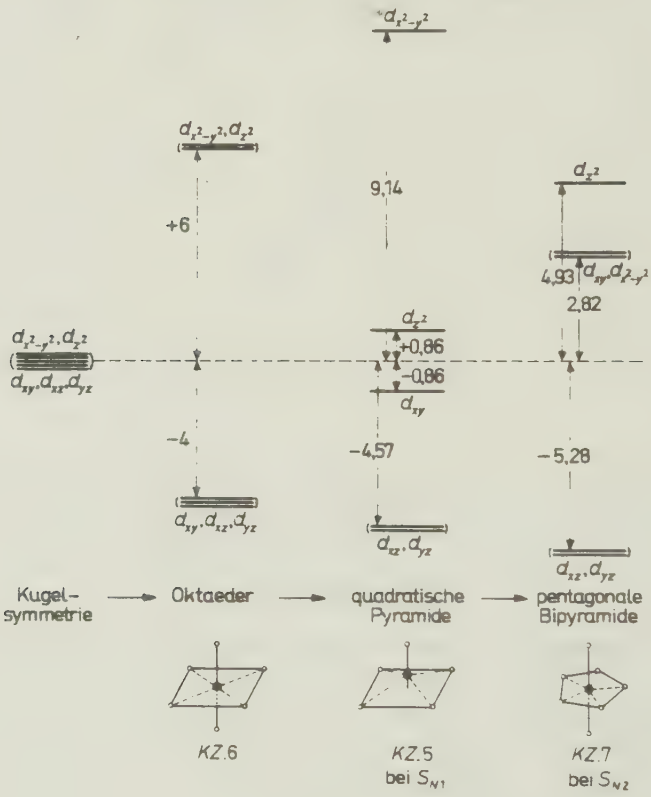


Abb. 12 : Aufspaltung der d-Orbitale im quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder

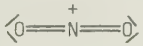


Tab. X : Ligandenfeldübergänge im sichtbaren Bereich des Spektrums

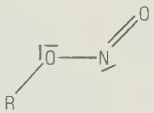
Verbindung	λ_{max} [nm]	10 Dq [cm^{-1}]	ε	log ε
$Co(acac)_2(NO)$	540 (Schulter	18 500	110	2,04
$Co(dmgH)_2(NO)$	504	19 600	490	2,69
$Co(dpgH)_2(NO)$	512	19 500	1380	3,14

Die 10 Dq-Werte sind erwartungsgemäß etwas kleiner als im Fall oktaedrischer Co(III)-Komplexe. Als Vergleich könnte $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ genannt werden; hier beträgt 10 Dq ca. 23 000 cm^{-1}. Dagegen würde man für Co(II) wesentlich niedrigere Werte erwarten, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ zeigt eine 10 Dq-Aufspaltung von ca. 10 000 cm^{-1} [56].

Ein neues Argument für die Vorstellung vom Co(III)-Zentralatom mit koordiniertem NO^--Liganden in gewinkelten Cobaltnitrosylverbindungen kommt aus der NMR-Spektroskopie. Bereits früher hat man bei Nitrosylverbindungen von Hauptgruppenelementen gefunden, daß sich die Lage der ^{15}N-NMR-Signale für Stickstoff in Verbindungen des Typs (A) von der in Verbindungen entsprechend der Formel (B) durch eine deutliche Entschirmung unterscheidet [57].



(A)



(B)

In den letzten Jahren wurden diese Untersuchungen auf Übergangsmetallnitrosylkomplexe ausgedehnt. Bei einigen der NMR-spektroskopisch untersuchten Koordinationsverbindungen ist durch Röntgenstrukturdaten eine gewinkelte Metall-N-O-Anordnung gesichert, so z.B. bei $Co(S_2CNEt_2)_2(NO)$ [58] und Co(salen)(NO) [59, 60]. Dabei wurde eine winkelabhängige Entschirmung des ^{15}N-Signals (bis 800 ppm) in der Kernresonanzspektroskopie festgestellt [61]. Die Autoren führen dieses Verhalten auf den Übergang leicht anzuregender, nichtbindender Elektronen am Stickstoff in antibindende π^*-Molekülorbitale zurück, der einen entschirmenden Ringstrom bewirken soll. Damit steht in der ^{15}N-Kernresonanzspektroskopie neben der Kristallstrukturanalyse eine weitere Möglichkeit zur Verfügung, zwischen gewinkelten und linearen Metall-N-O-Gruppierungen zu unterscheiden. Was eine mögliche Zuweisung von Oxidationsstufen für Metall und Nitrosylligand betrifft, ist auch die Lage der ^{59}Co-NMR-Signale interessant: Sie entspricht in den oben genannten Verbindungen weitgehend der vergleichbarer Co(III)-Komplexe.

Wenn man eine solche Zuordnung formaler Oxidationsstufen für das Co-Zentralatom und den NO-Liganden diskutiert, müssen auch die Überlegungen von Eisenberg und Pierpont [62] erwähnt werden. Diese Autoren kommen bei Anwendung der MO-Theorie zu einem etwas differenzierteren Bild der Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilung. Ausgangspunkt ist ein Energieniveauschema für die π-Elektronen des NO-Liganden, die d-Elektronen des Metalls und die von den σ-Donor-Liganden eingebrachten Elektronen in der Punktgruppe C_{4v} (tetragonale Pyramide mit linearer M-N-O-Funktion an der Spitze). Die Symmetrie wird bei gewinkelter M-N-O-Gruppierung nach C_s erniedrigt, und die Orbitale beider Energieniveauschemata werden unter Berücksichtigung der "noncrossing rule" korreliert. Aus dem Vergleich der energetischen Lage der Molekülorbitale in beiden Punktgruppen folgern die Autoren, daß Systeme mit mehr als 20 Elektronen (im oben genannten Sinn) die gewinkelte Struktur bevorzugen sollten. Unsere NO-Komplexe wären dieser Betrachtung folgend Systeme mit 22 Elektronen — unabhängig davon, wie die Elektronen zwischen Metall und Ligand verteilt werden — und sollten daher gewinkelt sein. Ein gutes Argument für das Molekülorbital-Modell von Pierpont und Eisenberg liefern Systeme mit 21 Elektronen wie z.B. $[Fe(S_2C_2(CN)_2(NO)]^{2-}$, die erwartungsgemäß eine Zwischenstellung einnehmen und leicht gewinkelt sind [63, 64]. Außerdem geht aus dem Korrelationsdiagramm hervor, daß die in der Punktgruppe C_{4v} entarteten π-Molekülorbitale aus d_{xz}- und d_{yz}-Atomorbitalen des Metalls und π*-Molekülorbitalen des Liganden beim Übergang zur C_s-Symmetrie aufspalten müssen. Ein Orbital wird energetisch abgesenkt und nimmt den Charakter eines nichtbindenden Elektronenpaares am Stickstoff an. Damit wird Ladungsdichte von einem dem Metall und dem Liganden gemeinsamen Molekülorbital auf ein reines Ligandenorbital übertragen. Diese Änderung im Orbitalcharakter liegt der vereinfachten Betrachtungsweise zugrunde, die beispielsweise die oxidative Addition von $NO^+BF_4^-$ an eine planare Ir(I)-Verbindung wie den Vaska-Komplex als Koordination von NO^- an Ir(III) beschreibt. Das eingängige Bild vom koordinierten NO^--Ion erfährt dadurch eine gewisse theoretische Rechtfertigung.

Eine elegante Möglichkeit zur Klassifizierung von NO-Komplexen, die von einer exakten Zuweisung von Oxidationsstufen für Metall und Ligand absieht, verwenden Enemark und Feltham [65]. Sie beschreiben Nitrosyl-Komplexe nach dem $\{M(NO)_m\}^n$-Formalismus. In dieser allgemeinen Formel wird unter n die gesamte Anzahl von Elektronen in π*-Molekülorbitalen des NO-Liganden und d-Orbitalen des Metalles verstanden. Dieser Formalismus stimmt in der Grundidee mit dem Konzept von Pierpont und Eisenberg überein, nach dem der Besetzungsgrad eines Molekülorbitalschemas über die tatsächlich ausgebildete Struktur entscheidet. Dem Enemark-Feltham-Formalismus folgend gehören die Nitrosylkomplexe 1 - 4 zu den $\{M(NO)\}^8$-Verbindungen. Die Autoren haben festgestellt, daß tetragonal-pyramidale Komplexe dieses Typs meist gewinkelte M-N-O-Gruppen enthalten.

4. Oxidationsreaktionen an NO-Komplexen

4.1. Oxidation von $Co(acac)_2(NO)$

In der Literatur wird 1 als luftempfindlich beschrieben [30]. In der vorliegenden Arbeit konnten zwei unterschiedliche Oxidationsprodukte charakterisiert werden.

4.1.1. Struktur von $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$

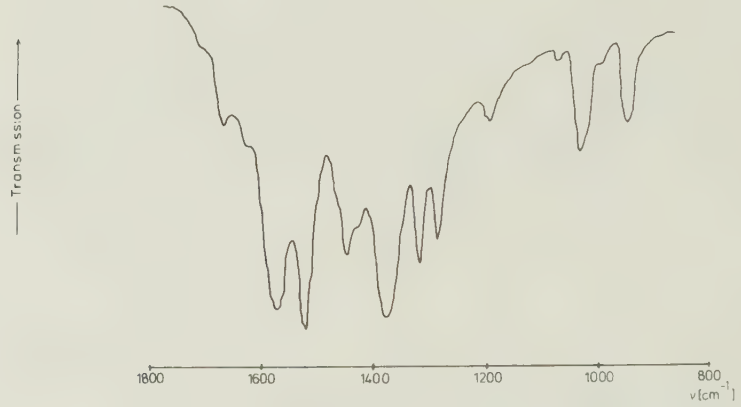
$Co(acac)_2(NO)$, 1 reagiert in wasserhaltigem Aceton mit Luftsauerstoff gemäß Gleichung 3 zum Produkt $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$, 6.

$$Co(lig)_2(NO) + H_2O + 1/2\ O_2 \longrightarrow Co(lig)_2(NO_2)(H_2O) \qquad (Gl.\ 3)$$

Die Reaktion läßt sich IR-spektroskopisch leicht verfolgen, da die intensive Bande der N-O-Valenzschwingung in 1 verschwindet und statt dessen die zwei N-O-Valenzschwingungen und die Deformationsschwingung des NO^--Liganden auftreten; die Abb. 13

gibt einen Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von $\underline{6}$ wieder. Die Bandenlagen der NO_2-Schwingungen mit ν_{as} = 1450 cm^{-1}, ν_s = 1320 cm^{-1} und δ= 822 cm^{-1} ähneln denen in Co(III)-Nitrokomplexen wie $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ [66].

Abb. 13 : IR-Spektrum von $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$



Im FIR-Bereich sollte sich $\underline{6}$ vom Ausgangsprodukt $\underline{1}$ im Wesentlichen in folgenden Punkten unterscheiden:

a) Die Metall-NO-Bindung ist deutlich kürzer als die Metall-NO_2-Bindung. Daher erwartet man, daß die entsprechende FIR-Bande im Spektrum von $\underline{6}$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist.

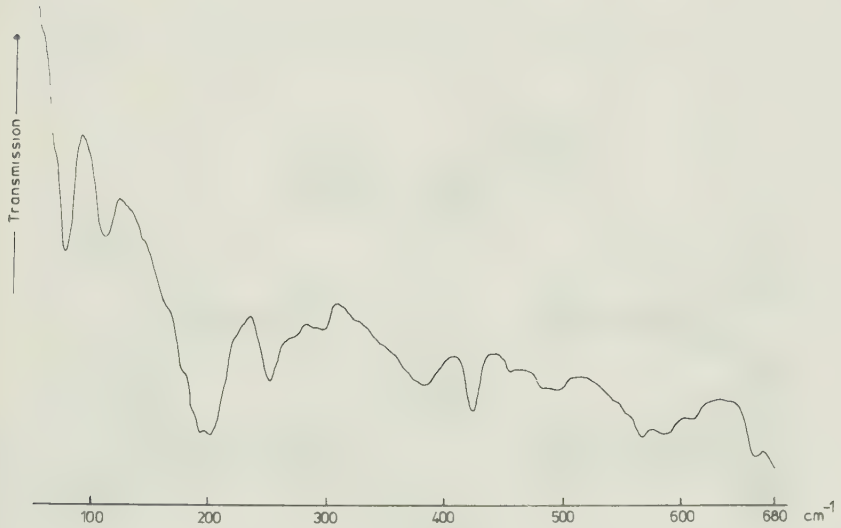
b) Im FIR-Spektrum von $\underline{1}$ muß eine δ(MNO)-Schwingung zu sehen sein, die im Spektrum von $\underline{6}$ nicht mehr auftritt.

Der letztgenannte Unterschied läßt sich nur schwer belegen. Über die Lage der M-N-O-Deformationsschwingung besteht weitgehende Uneinigkeit in der Literatur [67]; sogar die Lage dieser Schwingungsfrequenz relativ zur Absorption der M-NO-Valenzschwingung ist noch Gegenstand der Diskussion [68]. Verläßlicher scheint dagegen die Zuordnung der M-NO-Valenzschwingung zu Banden im Bereich von 550 - 650 cm^{-1} [69, 70, 71]. ^{15}N-Isotopenshift-Experimente belegen zumindest, daß eine Schwingung des Stickstoffatoms

an Änderungen der betreffenden Normalkoordinate beteiligt ist [69].

Das FIR-Spektrum von 1 zeigt eine starke Absorption bei 545 cm^{-1}, die man der M-NO-Valenzschwingung zuordnen kann. Im FIR-Spektrum von 6 (Abb. 14) tritt bei dieser Wellenzahl erwartungsgemäß keine Bande auf. Man findet aber eine im Spektrum von 1 nicht vorhandene Absorption bei 380 cm^{-1}. In diesem Bereich ordnen verschiedene Autoren die M-NO_2-Valenzfrequenz zu [72, 73, 74].

Abb. 14 : FIR-Spektrum von $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$



Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 6 in Aceton-d_6 zeigt die Resonanz der Methylprotonen bei δ = 1,99 ppm und die der Methinprotonen bei δ = 5,61 ppm als scharfe Signale. Für das Ausgangsprodukt 1 fanden Herberhold und Kratzer 1,99 bzw. 5,38 ppm [52].

Zur Aufklärung der Molekülstruktur wurden Einkristalle von 6 unter starkem Einengen und Abkühlen aus Aceton gezüchtet. Ein Kristall mit den Abmessungen 0,5 x 0,35 x 0,2 mm wurde unter den in Tab. I aufgeführten Bedingungen untersucht. Die Molekülstruktur von 6 ist in Abb. 15 dargestellt. Das Co-Atom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, der Nitrit- und der Aquo-Ligand nehmen trans-Positionen ein. Der Cobalt-Stickstoff-Abstand entspricht mit 190,1 pm der Summe der Kovalenzradien [75]. In Einklang mit der sp^2-Hybridisierung des N-Atoms ist die Atomanordnung $CoNO_2$ planar, und die Bindungswinkel liegen bei 120^o. Der längste Bindungsabstand in der Koordinationssphäre wird mit 203,9 pm zum H_2O-Molekül ausgebildet (Tab. XI).

Abb. 15 : ORTEP-Zeichnung des Moleküls $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$

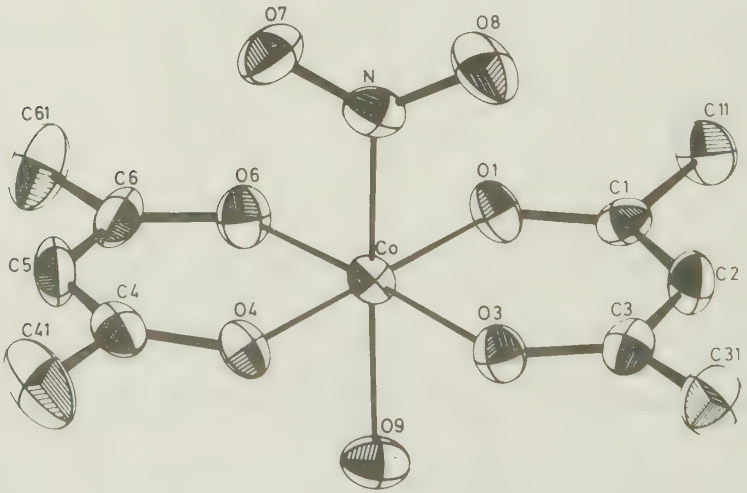


Tabelle XI: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

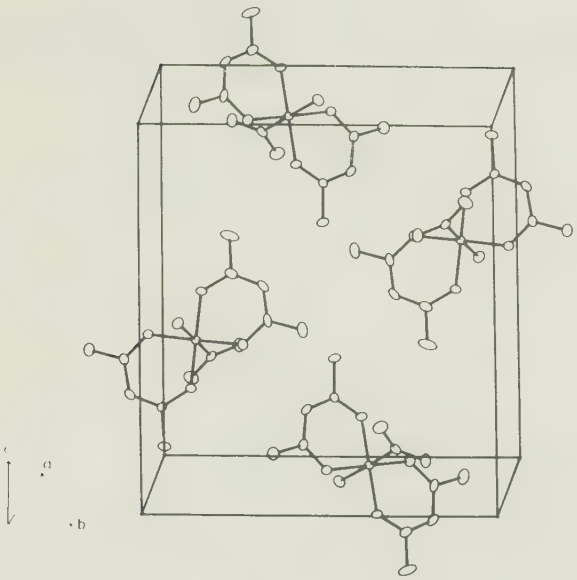
Abstände [pm]		Winkel [Grad]	
Co - N	190,1(5)	Co - N - O 7	120,1(4)
Co - O1	186,0(3)	Co - N - O8	117,7(4)
Co - O3	187,0(4)	N - Co - O9	178,0(2)
Co - O4	187,7(3)	N - Co - O1	90,1(2)
Co - O6	186,8(4)	N - Co - O3	91,0(2)
Co - O9	203,9(4)	N - Co - O4	90,5(2)
N - O7	120,6(5)	N - Co - O6	92,7(2)
N - O8	123,2(5)	O1 - Co - O3	96,4(2)
		O4 - Co - O6	95,7(2)
		O1 - Co - O9	89,1(2)
		O3 - Co - O9	87,3(2)
		O4 - Co - O9	90,3(2)
		O6 - Co - O9	89,0(2)

Abb. 16 zeigt die Anordnung der vier Moleküle in der monoklinen Elementarzelle. In Tab. XII sind die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome aufgeführt.
Weitere Tabellen wurden hinterlegt.

Tabelle XII: Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	B(iso)
Co	0,3877(2)	0,1331(1)	0,61319(9)	1,71(2)
O1	0,4187(8)	0,1153(5)	0,7416 (4)	2,3 (1)
O3	0,2769(8)	0,0059(5)	0,5830 (4)	2,4 (1)
O4	0,3601(8)	0,1515(5)	0,4838 (4)	2,4 (1)
O6	0,5136(9)	0,2563(5)	0,6428 (4)	2,7 (1)
O7	0,104 (1)	0,2735(5)	0,5819 (5)	3,5 (2)
O8	0,0258(9)	0,1422(4)	0,6547 (5)	4,0 (2)
O9	0,6471(9)	0,0655(5)	0,6103 (5)	2,9 (1)
N	0,142 (1)	0,1916(6)	0,6171 (5)	2,5 (2)
C1	0,368 (1)	0,0364(7)	0,7816 (6)	2,1 (2)
C2	0,282 (1)	-0,0478(7)	0,7379 (7)	2,9 (2)
C3	0,241 (1)	-0,0608(7)	0,6416 (7)	2,2 (2)
C4	0,399 (1)	0,2339(8)	0,4446 (7)	2,8 (2)
C5	0,489 (1)	0,3167(8)	0,4890 (7)	3,2 (2)
C6	0,540 (1)	0,3248(7)	0,5847 (8)	2,9 (2)
C11	0,395 (2)	0,0401(8)	0,8867 (7)	3,3 (2)
C31	0,136 (2)	-0,1523(8)	0,6026 (8)	3,7 (2)
C41	0,349 (2)	0,234 (1)	0,3398 (2)	5,1 (3)
C61	0,650 (2)	0,4153(8)	0,6247 (9)	4,6 (3)

Abb. 16 : Elementarzelle von $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$



4.1.2. Struktur von $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$

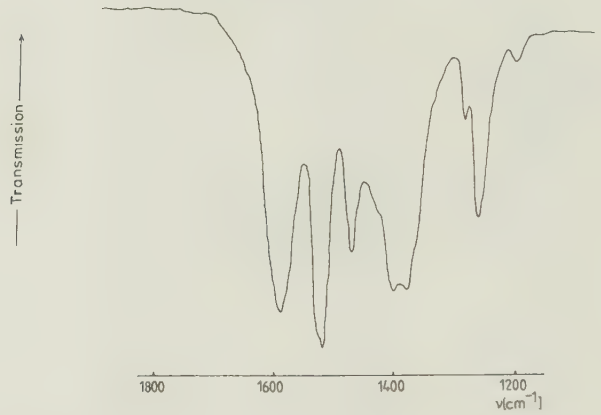
Eine Methylenchloridlösung, die neben 1 auch $Co(acac)_2$ enthält, reagiert bei Luftzutritt mit Sauerstoff und Feuchtigkeit gemäß Gleichung 4 :

$$6\ Co(acac)_2 + 4\ Co(acac)_2(NO) + 2\ O_2 + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2 + 4\ acacH \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Dieses Reaktionsverhalten wurde an einer Lösung von $Co(acac)_2$ in CH_2Cl_2 entdeckt, aus der $Co(acac)_2(NO)$ dargestellt werden sollte. Das $Co(acac)_2$ hatte noch nicht vollständig mit NO reagiert; bei Luftkontakt erfolgte die Umsetzung nach Gleichung 4.

Das IR-Spektrum von $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$, 7 (Abb. 17) zeigt die Schwingungen des NO_2-Liganden bei ν_{as} = 1460 cm^{-1}, ν_s = 1260 cm^{-1} und δ = 840 cm^{-1}. Diese Bandenlage weist bereits auf eine andere Koordination der NO_2-Gruppe als in 6 hin [76, 68]. Die OH-Valenzschwingung des μ_3-Hydroxoliganden tritt bei 3265 cm^{-1} auf.

Abb. 17 : IR-Spektrum von $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$



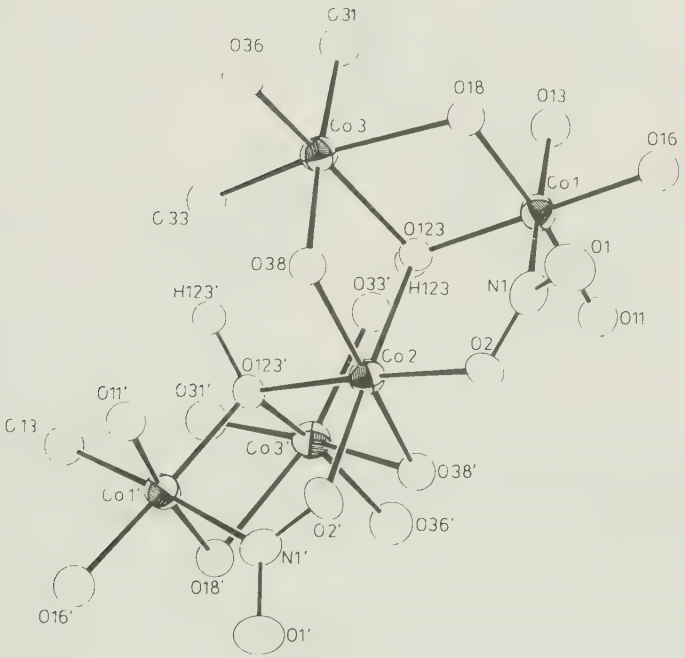
Die Kristalle von 7 neigen zur Zwillingsbildung. Nach längerer Suche wurde ein Einkristall der Größe 0,5 x 0,4 x 0,35 mm für die röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt. 7 kristallisiert mit den in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten in der monoklinen Raumgruppe P2/n. In der Kristallstruktur der Verbindung liegen zwei symmetrieunabhängige Fünfkernkomplexe vor, die sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Abb. 18 zeigt einen der Komplexe. Zwei Co_3-Dreiecke sind über eine gemeinsame Ecke verknüpft und schließen einen Interplanarwinkel von 93° (bzw. 98°) ein. Das beiden Dreiecken gemeinsame Co-Atom liegt auf einer zweizähligen Symmetrieachse der Raumgruppe P2/n (Abb. 19), so daß sich für den Komplex die Punktgruppe C_2 ergibt. Jedes der Co_3-Dreiecke ist von einem μ_3-Hydroxoliganden überbrückt. Außerdem sind längs von zwei der Kanten jedes Co_3-Dreiecks zugleich

Abb. 18 : ORTEP-Darstellung der Struktur von einem der beiden symmetrieunabhängigen Komplexe in $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$

a : Zur besseren Übersicht sind neben den NO_2^-- und μ_3-OH-Gruppen nur die unmittelbar von Co-Atome gebundenen Atome eingezeichnet.

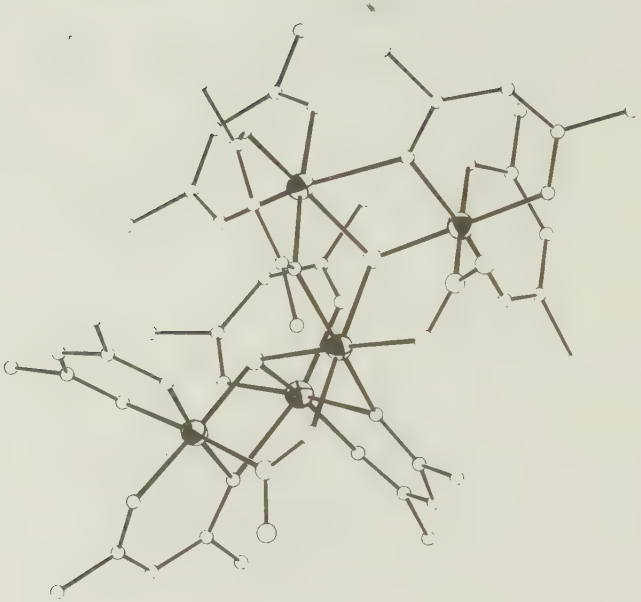
b : Alle Atome mit Ausnahme der H-Atome sind gezeigt (siehe Seite 50).

18a



chelatisierend und verbrückend wirkende Acetylacetonatliganden angeordnet. Die dritte Dreieckskante wird von einer N,O-gebundenen NO_2-Gruppe überbrückt (Abb. 18a). Der NO_2^--Ligand zeigt somit einen bisher nur selten gefundenen Koordinationstyp. Die Brückenfunktion der NO_2-Liganden bewirkt überraschenderweise keine deutliche Differenzierung der N-O-Abstände (Tab. XIII).

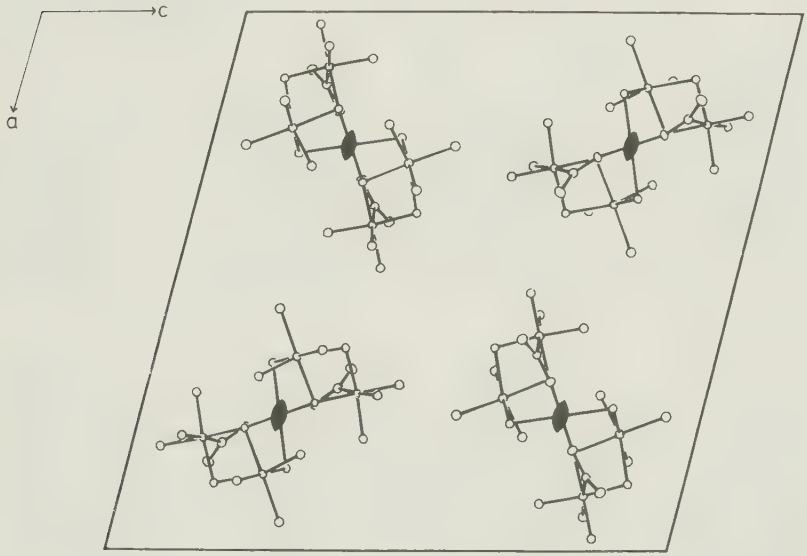
18b



Dementsprechend wird nur eine relativ schwache Co-O-Bindung ausgebildet, die mit einer Bindungslänge von 207 pm länger als eine kovalente Einfachbindung ist. Der Abstand Co-N stimmt mit dem entsprechenden Wert in Verbindung 6 innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Koordinationspolyeder der Co-Atome unterscheiden sich deutlich voneinander. Die oktaedrische Koordination von Atom Co1 bzw. Co4 ist gegenüber der Koordination der Atome Co2 und Co3 bzw. Co5 und Co6 weitgehend unverzerrt. Außerdem sind die Abstände Co1 - O bzw. Co4 - O im Mittel mit 189,6 (bzw. 189,3) pm signifikant kürzer als die Werte der anderen Polyeder, die im Mittel 208 - 210 pm betragen Tab. XIII). Es ist daher möglich, den Co-Atomen definierte Oxidationsstufen zuzuordnen. Für ein Co^{3+}-Ion mit d^6-Konfiguration erwartet man eine unverzerrte Koordinationssphäre und kürzere

Abb. 19 : Projektion der Elementarzelle von $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$ auf die ac-Ebene; zur Verdeutlichung der Symmetrie wurden die zweizähligen Achsen durch die Moleküle eingezeichnet.



Co-O-Abstände. Co^{2+} bewirkt längere Co-O-Bindungsabstände und als d^7-Ion im Falle einer low-spin-Elektronenverteilung Jahn-Teller-Verzerrung. Demnach ist den Atomen Co1 und Co4 die Oxidationsstufe +III und den Atomen Co2 und Co3 bzw. Co5 und Co6 die Oxidationsstufe +II zuzuordnen, und es stehen zwei Co(III) drei Co(II) im Fünfkernkomplex gegenüber. Dies steht im Einklang mit der Summe der negativen Ladungen bei Annahme einer NO_2^--Gruppe.

Zwischen den Wasserstoffatomen der μ_3-Hydroxoliganden und Sauerstoffatomen der Acetylacetonatliganden kommt es zu relativ langen Brückenbindungen von 164,8(4) und 176,6(5) pm (Tab. XIII).

Tabelle XIII: Ausgewählte Bindungsabstände und -Winkel in $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Molekül 1		Molekül 2	
Abstände [pm]			
Co1 - O123	191,0(4)	Co4 - O456	191,9(4)
Co1 - O11	187,7(4)	Co4 - O41	189,9(4)
Co1 - O13	190,1(4)	Co4 - O43	188,0(4)
Co1 - O16	188,0(5)	Co4 - O46	189,7(5)
Co1 - O18	191,2(4)	Co4 - O48	186,9(4)
Mittelwert :	189,6	Mittelwert :	189,3
Co2 - O123	205,4(4)	Co5 - O456	205,9(4)
Co2 - O38	213,7(4)	Co5 - O68	212,9(4)
Co2 - O2	206,9(5)	Co5 - O3	206,8(5)
Mittelwert :	208,7	Mittelwert :	208,5
Co3 - O123	209,4(4)	Co6 - O456	212,6(4)
Co3 - O18	226,8(4)	Co6 - O41	230,1(4)
Co3 - O31	198,9(5)	Co6 - O61	200,0(5)
Co3 - O33	203,4(4)	Co6 - O63	204,4(5)
Co3 - O36	203,7(5)	Co6 - O66	202,0(5)
Co3 - O38	211,8(4)	Co6 - O68	210,4(4)
Mittelwert :	209,0	Mittelwert :	209,9
Co1 - N1	194,1(6)	Co4 - N2	193,2(6)
N1 - O1	123,3(7)	N2 - O4	122,4(6)
N1 - O2	124,3(7)	N2 - O3	125,1(6)

Tabelle XIII: Fortsetzung

Molekül 1		Molekül 2	
Winkel [Grad]			
Co1 - N1 - O1	118,3(6)	Co4 - N2 - O4	119,6(5)
Co1 - N1 - O2	122,8(5)	Co4 - N2 - O3	122,4(5)
O1 - N1 - O2	118,9(6)	O4 - N2 - O3	117,9(6)
Co1 - O123 - Co2	114,6(2)	Co4 - O456 - Co5	115,4(2)
Co2 - O123 - Co3	101,2(2)	Co5 - O456 - Co6	104,8(2)
Co1 - O123 - Co3	105,5(2)	Co4 - O456 - Co6	99,5(2)

Die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome enthält Tab. XIV; weitere Tabellen wurden hinterlegt.

Analog zu 7 entstanden aus anderen Reaktionsansätzen unter ähnlichen Bedingungen weitere, teilweise kristalline Verbindungen; Guinieraufnahmen an mikrokristallinem Material lassen große Gitterkonstanten vermuten. Der Stickstoffgehalt dieser Verbindungen ist dem in 7 sehr ähnlich, und auch die Schwingungsspektren entsprechen sich weitgehend. Die Struktur dieser wahrscheinlich ebenfalls mehrkernigen Verbindungen wurde bisher noch nicht aufgeklärt.

Tabelle XIV: Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	B(iso)
Co1	0,29121(9)	0,4410(2)	0,62281(9)	3,66(5)
Co2	0,250	0,3835(3)	0,750	3,41(8)
Co3	0,35879(9)	0,5673(2)	0,74664(9)	3,73(5)
Co4	0,39796(9)	0,1255(2)	0,32604(9)	3,78(6)
Co5	0,250	0,1784(3)	0,250	3,65(8)
Co6	0,2830 (1)	0,0003(1)	0,3618 (1)	4,13(6)
O1	0,3362 (5)	0,214 (1)	0,6443 (5)	5,8 (3)
O2	0,2709 (4)	0,2519(9)	0,6955 (4)	4,2 (3)
O3	0,3132 (5)	0,3104(9)	0,2855 (5)	4,5 (3)
O4	0,3917 (5)	0,361 (1)	0,3549 (5)	5,5 (3)
O11	0,2074 (4)	0,4011(9)	0,5908 (4)	4,2 (2)
O13	0,2872 (4)	0,5918(9)	0,5852 (4)	4,2 (2)
O16	0,3072 (5)	0,3815(9)	0,5517 (4)	4,6 (2)
O18	0,3754 (4)	0,4752(9)	0,6642 (4)	3,8 (2)
O31	0,3712 (5)	0,7153(9)	0,7041 (4)	4,5 (2)
O33	0,3222 (4)	0,6598(9)	0,8055 (4)	4,1 (2)
O36	0,4477 (5)	0,561 (1)	0,7988 (5)	4,9 (3)
O38	0,3480 (4)	0,4017(9)	0,7862 (4)	3,7 (2)
O41	0,3760 (4)	0,0963(9)	0,3995 (4)	3,7 (2)
O43	0,4772 (4)	0,1886(9)	0,3608 (4)	4,2 (2)
O46	0,4362 (5)	-0,0258(9)	0,3351 (4)	4,7 (3)
O48	0,4122 (4)	0,1591(9)	0,2509 (4)	4,4 (2)
O61	0,3332 (5)	-0,146 (1)	0,3882 (5)	5,3 (3)
O63	0,2116 (5)	-0,0961(9)	0,3095 (5)	4,7 (3)
O66	0,2514 (5)	0,005 (1)	0,4369 (5)	5,3 (3)
O68	0,2359 (4)	0,1616(9)	0,3380 (4)	3,9 (2)
O123	0,2735 (4)	0,5063(8)	0,6935 (4)	3,0 (2)
O456	0,3182 (4)	0,0584(8)	0,2888 (4)	3,3 (2)
N1	0,3005 (6)	0,285 (1)	0,6592 (6)	4,1 (3)
N2	0,3632 (5)	0,283 (1)	0,3221 (5)	3,9 (3)
C10	0,1074 (9)	0,409 (2)	0,5269 (9)	7,2 (5)
C11	0,1722 (8)	0,459 (2)	0,5477 (7)	5,2 (4)

Tabelle XIV: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C12	0,1882(8)	0,558(2)	0,5206(8)	5,6(4)
C13	0,2432(7)	0,621(2)	0,5401(7)	4,9(4)
C14	0,2551(9)	0,734(2)	0,5097(9)	7,0(5)
C15	0,3578(8)	0,368(2)	0,4750(8)	6,0(5)
C16	0,3589(7)	0,397(2)	0,5396(7)	4,8(4)
C17	0,4129(7)	0,433(2)	0,5770(7)	4,8(4)
C18	0,4199(8)	0,471(2)	0,6367(7)	5,2(4)
C19	0,4823(8)	0,512(2)	0,6759(8)	5,4(4)
C30	0,3692(9)	0,917(2)	0,6762(8)	6,6(5)
C31	0,3607(7)	0,820(2)	0,7201(7)	4,8(4)
C32	0,3399(7)	0,849(2)	0,7706(7)	4,7(4)
C33	0,3214(7)	0,771(2)	0,8087(7)	4,7(4)
C34	0,2967(8)	0,823(2)	0,8594(8)	6,4(5)
C35	0,5455(9)	0,497(2)	0,8505(9)	7,5(5)
C36	0,4750(7)	0,473(2)	0,8235(7)	4,8(4)
C37	0,4530(7)	0,364(1)	0,8304(7)	4,5(4)
C38	0,3918(7)	0,330(1)	0,8120(7)	4,4(4)
C39	0,3719(8)	0,207(2)	0,8231(8)	6,1(5)
C40	0,3937(8)	0,060(2)	0,5031(8)	6,1(5)
C41	0,4154(7)	0,100(1)	0,4500(7)	4,3(4)
C42	0,4745(7)	0,144(2)	0,4600(7)	4,9(4)
C43	0,5009(7)	0,188(2)	0,4159(7)	4,6(4)
C44	0,5648(8)	0,247(2)	0,4371(8)	6,0(5)
C45	0,5015(9)	-0,179(2)	0,3204(8)	6,5(5)
C46	0,4689(8)	-0,062(2)	0,2999(7)	5,2(4)
C47	0,4757(8)	-0,008(2)	0,2501(7)	5,4(4)
C48	0,4492(7)	0,096(2)	0,2292(7)	5,0(4)
C49	0,4581(9)	0,154(2)	0,1733(9)	7,8(6)
C60	0,3645(9)	-0,345(2)	0,3961(9)	7,8(6)
C61	0,3140(8)	-0,249(2)	0,3723(8)	5,3(4)
C62	0,2573(8)	-0,283(2)	0,3370(8)	5,8(5)
C63	0,2097(8)	-0,210(2)	0,3090(7)	5,0(4)
C64	0,149 (1)	-0,259(2)	0,273 (1)	8,3(6)
C65	0,2219(9)	0,077(2)	0,5221(8)	6,8(5)

Tabelle XIV: Fortsetzung

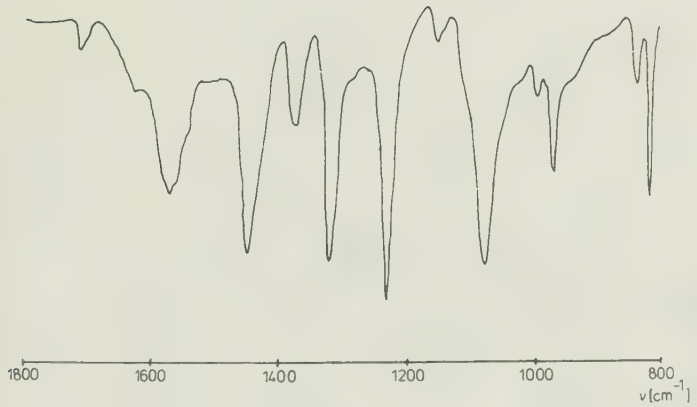
Atom	x	y	z	B(iso)
C66	0,2278(7)	0,093 (2)	0,4575(7)	5,1(4)
C67	0,2103(7)	0,200 (2)	0,4296(7)	4,7(4)
C68	0,2153(7)	0,231 (1)	0,3743(7)	4,4(4)
C69	0,1955(8)	0,352 (2)	0,3502(8)	5,8(5)
H123	0,2363	0,5839	0,6816	8,0
H456	0,3260	-0,0086	0,2530	8,0

4.2. Oxidation von $Co(dmgH)_2(NO)$; Strukturen von $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ • Aceton und $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ • Dioxan

Nach Gleichung 3 läßt sich auch der Nitrosylkomplex 2 zur Nitroverbindung $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ umsetzen. Die Reaktion verläuft in diesem Fall besonders einfach und nahezu quantitativ, da das Endprodukt in Aceton fast unlöslich ist und bereits nach kurzer Zeit auskristallisiert.

Die Verbindung ist diamagnetisch und zeigt nach dem Trocknen am Vakuum eine molare Suszeptibilität von $-80 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}, d.h. einen im Betrag etwas höheren Wert als das Ausgangsprodukt 2. Als Vergleich mag der Suszeptibilitätswert für $Ni(dmgH)_2$ dienen, der $-108 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1} beträgt [77]. Das Schwingungsspektrum der Verbindung (Abb. 20) zeigt $\nu_{as}(NO_2)$ bei 1450 cm^{-1}, $\nu_s(NO_2)$ bei 1322 cm^{-1} und $\delta(NO_2)$ bei 818 cm^{-1}.

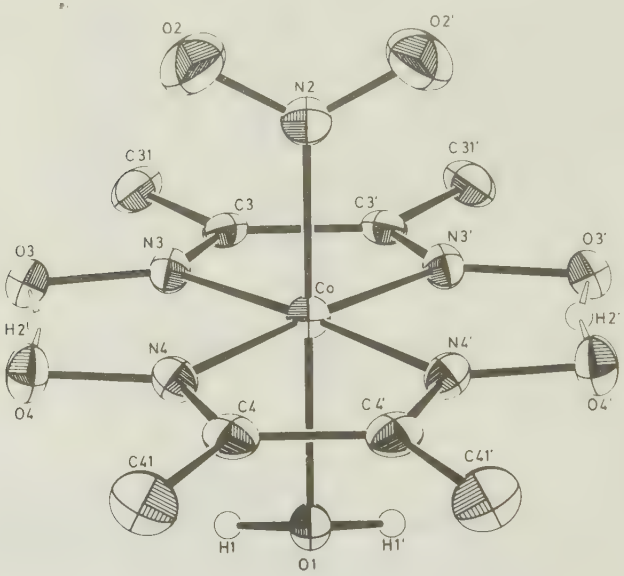
Abb. 20 : IR-Spektrum von $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$



$Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ kristallisiert mit Lösungsmittel in der Elementarzelle aus: Aus Aceton wird $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$Aceton, 8 erhalten, aus Dioxan die isotype Verbindung $Co(dmgh)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$Dioxan, 9. Kristalle von 8 sind ungeachtet ihres Lösungsmittelgehalts relativ beständig; sie verwittern erst im Laufe von Wochen und können daher bei Raumtemperatur und ohne weitere Schutzmaßnahmen röntgenographisch untersucht werden. Dagegen sind die Kristalle von 9 bei Raumtemperatur nur in der Mutterlauge stabil, an der Luft wird rasch Dioxan abgegeben. An einem orange-gelben Kristall der Abmessungen 0,5 x 0,25 x 0,08 mm von 8 und einem roten, transparenten Kristall (0,4 x 0,4 x 0,18 mm) von 9 wurden die in Tabelle I aufgeführten Kristalldaten ermittelt.

Die Struktur des $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$-Moleküls ist in beiden Verbindungen sehr ähnlich (Abb. 21). Die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome enthält Tab. XV. Die Lösung der Strukturen von 8 und 9 gelang mit Patterson-Synthesen. Aus den intensivsten Patterson-Maxima konnte man erkennen, daß das Co-Atom in beiden Fällen die spezielle Lage e der Raumgruppe $P2_1/m$ besetzt [78]. Es liegt damit auf einer Spiegelebene, die auch

Abb. 21 : ORTEP-Zeichnung des Moleküls in $Co(dmgH)_2(NO_2(H_2O) \cdot$ Aceton



durch das Stickstoffatom der Nitrogruppe und den Aquo-Liganden geht. Linke und rechte Hälfte des in Abb. 21 gezeigten Moleküls sind somit symmetrieverknüpft. Nach Verfeinerung der freien Parameter der Cobaltlagen wurden die leichteren Atome in einer Differenzfouriersynthese gefunden. In beiden Strukturen wie auch in 6 ist der Bindungsabstand zum Aquo-Liganden mit 199,2(7) bzw. 196,4(4) pm länger als die Summe der Kovalenzradien von 190 pm (Tab. XVI). Die Abstände zwischen dem Zentralatom und den Stickstoffatomen der Chelatliganden sind gegenüber den Werten für den Ausgangskomplexe 2 mit Koordinationszahl 5 nicht signifikant verändert. Vergleicht man Abb. 21 mit Abb. 15 (siehe Seite 44), so fällt auf, daß die Sauerstoffatome der Nitrogruppe in 6 über den Chelatliganden liegen, während sie in 8 zwischen die Liganden weisen.

Tab. XV : Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome
a) $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O) \cdot$ Aceton
b) $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O) \cdot$ Dioxan
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

a) $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O) \cdot$ Aceton

Atom	x	y	z	B(iso)
Co	0,1701(3)	0,250	0,1434(1)	2,47(4)
O1	-0,085 (1)	0,250	0,0637(5)	2,7 (2)
O2	0,483 (1)	0,3675(8)	0,2499(6)	7,1 (2)
O3	0,2165(7)	0,5401(6)	0,0669(4)	3,2 (2)
O4	0,1062(8)	0,5431(7)	0,2234(4)	3,8 (2)
O5	0,301 (3)	0,250	0,517 (2)	16,3 (7)
N2	0,410 (1)	0,250	0,2212(7)	3,4 (3)
N3	0,2289(9)	0,1091(7)	0,0551(5)	2,6 (2)
N4	0,0962(9)	0,1101(8)	0,2310(5)	2,8 (2)
C3	0,277 (1)	0,3318(9)	-0,0204(6)	2,4 (2)
C4	0,026 (1)	0,334 (1)	0,2984(6)	3,5 (2)
C5	0,445 (4)	0,250	0,567 (2)	17,0 (1)
C31	0,329 (1)	0,422 (1)	-0,1006(7)	3,6 (2)
C41	-0,054 (1)	0,426 (1)	0,3687(7)	5,3 (3)
C51	0,480 (3)	0,250	0,673 (2)	10,2 (6)
C52	0,599 (6)	0,250	0,529 (3)	26,0 (2)
H1	-0,0820	0,3339	0,0214	8,0
H2	0,1660	0,5273	0,1445	8,0
H31	0,3320	0,5273	-0,0840	8,0
H32	0,2500	0,3886	-0,1680	8,0
H33	0,4589	0,4453	-0,0821	8,0
H41	0,0000	0,5000	0,3535	8,0
H42	0,0000	0,3593	0,4160	8,0
H43	-0,1660	0,4179	0,3750	8,0

Tab. XV : Fortsetzung

b) $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O) \cdot Dioxan$

Atom				B(iso)
Co	0,1447(1)	0,250	0,13561(7)	1,88(1)
O1	-0,0984(6)	0,250	0,0634 (3)	2,27(9)
O2	0,4468(5)	0,3687(5)	0,2328 (3)	4,9)1)
O3	0,2062(4)	0,5378(4)	0,0618 (2)	2,60(6)
O4	0,0716(5)	0,5403(4)	0,2136 (2)	3,14(7)
O62	0,382 (1)	0,250	0,6275 (8)	10,9 (3)
O65	0,656 (1)	0,250	0,5235 (5)	10,8 (3)
N2	0,3792(7)	0,250	0,2101 (4)	2,3 (1)
N3	0,2192(5)	0,3897(4)	0,0487 (3)	2,05(7)
N4	0,0610(5)	0,3890(5)	0,2227 (3)	2,51(7)
C3	0,2817(6)	0,3313(5)	-0,0250 (3)	2,13(8)
C4	-0,0161(6)	0,3329(6)	0,2902 (3)	2,9 (1)
C31	0,3476(6)	0,4231(6)	-0,1014 (3)	2,89(9)
C41	-0,1021(8)	0,4252(8)	0,3591 (4)	4,5 (1)
C61	0,559 (1)	0,250	0,6729 (7)	6,3 (3)
C63	0,341 (2)	0,250	0,533 (1)	10,8 (5)
C64	0,486 (2)	0,250	0,4739 (8)	9,3 (4)
C66	0,695 (2)	0,250	0,6157 (8)	10,4 (5)
H1	-0,1250	0,3339	0,0429	8,0
H31	0,4589	0,3906	-0,1035	8,0
H32	0,3320	0,5273	-0,1054	8,0
H33	0,2872	0,3838	-0,1620	8,0
H41	-0,0429	0,3886	0,4160	8,0
H42	-0,0410	0,5000	0,3750	8,0
H43	-0,2070	0,4726	0,3339	8,0

Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert, sondern nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen.

Tab. XVI : Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in *)

	$Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ · Aceton	$Co(dmgH)_2(NO_2(H_2O)$ · Dioxan
Abstände [pm]		
Co - O1	199,2(7)	196,4(4)
Co - N3	187,7(6)	188,2(4)
Co - N4	191,5(6)	190,9(4)
Co - N2	188,5(10)	192,1(5)
O2 - N2	120,1(7)	119,2(4)
Winkel [Grad]		
O2 - N2 - O2'	120,0(10)	123,8(6)
O1 - Co - N3	90,0(2)	90,9(1)
O1 - Co - N4	87,0(2)	87,3(2)
O1 - Co - N2	178,8(4)	178,1(2)
N3 - Co - N3'	83,0(4)	82,2(2)
N4 - Co - N4'	80,3(4)	80,3(2)

Mit ' markierte Atome gehen aus den gleichnamigen unmarkierten durch Spiegelung hervor.

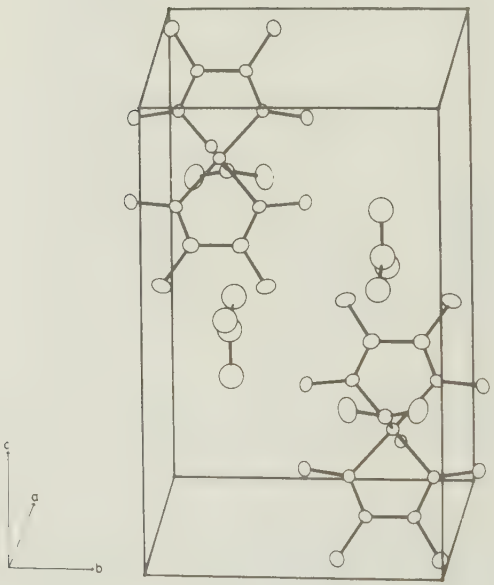
In einer abschließenden Differenzfouriersynthese wurden die Wasserstoffatome gefunden; im Falle von 8 konnten außer den Methylprotonen auch die H-Atome der basalen Chelatliganden gefunden werden. Da die beiden Brückenwasserstoffatome über die Spiegelebene symmetrieverknüpft sind, müssen aus Gründen der Ladungsverteilung zwischen den Chelatliganden weitgehend symmetrische H-Brücken erwartet werden. Tatsächlich sind die Abstände H2 - O3 mit 123,6(5) pm und H2 - O4 mit 129,5(5) pm sehr ähnlich. Die

*) Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

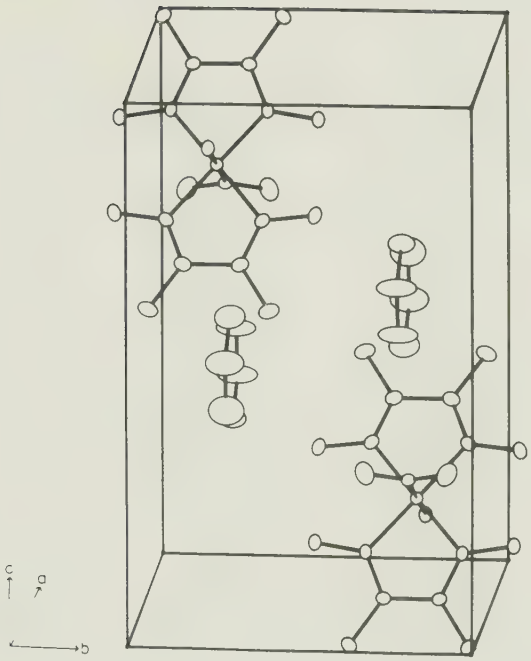
in der Elementarzelle enthaltenen Lösungsmittelmoleküle liegen ebenfalls auf der Spiegelebene (Abb. 22).

Abb. 22 : Darstellung der Elementarzellen
a : von $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O) \cdot Aceton$
b : von $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O) \cdot Dioxan$

22a



22b



4.3. Oxidation von $Co(dpgH)_2(NO)$, mikrokristallines $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$

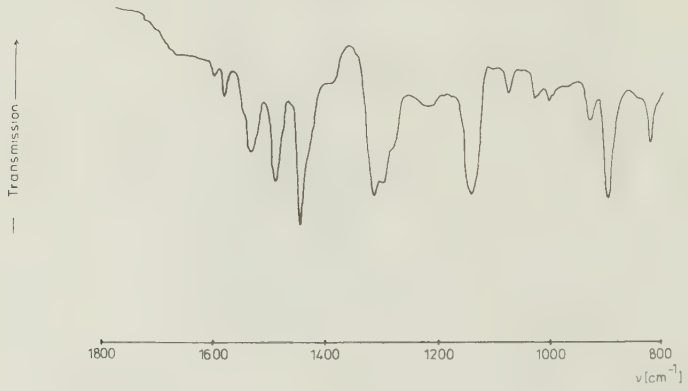
Bei der Umsetzung von $Co(dpgH)_2(NO)$ mit Luftsauerstoff gemäß Gleichung 3 entsteht $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$, 10.

Das Schwingungsspektrum Abb. 23 zeigt die für einen NO_2-Komplex typischen Banden (ν_{as} = 1445 cm^{-1}, ν_s = 1310 cm^{-1}, δ = 815 cm^{-1}). Die Verbindung fällt als mikrokristallines Pulver an. Die Auswertung von Guinier- und Zählrohraufnahmen (Tab. XVII) läßt folgende Gitterkonstanten sinnvoll erscheinen:

a = 2293(7) pm	$\alpha = 90^{o}$
b = 1087(1) pm	$\beta = 95{,}5(5)^{o}$
c = 1039(4) pm	$\gamma = 90^{o}$
$V = 2579 \cdot 10^{6}$ pm^{3}	

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

Abb. 23 : IR-Spektrum von $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$



Tab. XVII : Abfolge der beobachteten und berechneten Reflexe für $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$

h	k	l	$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Delta
2.	0.	0.	0,00444	0,00456	-0,00012
0.	1.	0.	0,00501	0,00501	0,00000
0.	0.	1.	0,00557	0,00555	0,00002
1.	0.	-1.	0,00623	0,00621	0,00002
2.	1.	0.	0,00941	0,00957	-0,00016
3.	0.	0.	0,01030	0,01025	0,00005
1.	1.	-1.	0,01137	0,01122	0,00015
1.	1.	1.	0,01201	0,01218	-0,00017
2.	1.	-1.	0,01365	0,01416	-0,00051
4.	0.	-1.	0,02176	0,02186	-0,00010
5.	0.	-1.	0,03179	0,03163	0,00016
3.	2.	-1.	0,03430	0,03442	-0,00012
4.	0.	-2.	0,03667	0,03659	0,00008
0.	2.	2.	0,04231	0,04226	0,00005
0.	5.	-1.	0,13092	0,13088	0,00004

Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegen die verfeinerten Gitterkonstanten

$a = 2293(7)$ pm, $b = 1087(1)$ pm, $c = 1038(4)$ pm,

$\alpha = 90^o$, $\beta = 95{,}5(5)^o$, $\gamma = 90^o$

zugrunde.

4.4. Oxidation von $Co(oxin)_2(NO)$; Struktur von $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$

Der als Pulver erhaltene Nitrosylkomplex 4 wurde in Aceton gelöst; der nach Gleichung 3 zu erwartende Nitrokomplex konnte aber nicht isoliert werden. Zwar zeigte das Schwingungsspektrum des Produktes keine Bande mehr im Bereich der Nitrosyl-N-O-Valenzschwingungen; es traten jedoch auch keine neuen Banden auf, die einem NO_2-Liganden zugeordnet werden könnten. Außerdem war bereits nach der Elementaranalyse abzusehen, daß nicht das erwartete Produkt $Co(oxin)_2(NO_2)(H_2O)$ entstanden war.

Ein Teil des erhaltenen Produktes ließ sich aus Petrolether umkristallisieren. Ein flacher, stäbchenförmiger Kristall der Größe 0,75 x 0,25 x 0,1 mm erbrachte die in Tab. I aufgeführten Gitterkonstanten. Die Kristallstrukturanalyse (Tab. I) zeigte, daß $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$ entstanden war. Das Molekül ähnelt dem $Co(oxin)_3$-Komplex in 5; ein zentrales Co^{3+}-Ion ist verzerrt oktaedrisch von drei oxin-Liganden umgeben. Bindungswinkel und -abstände können Tab. XVIII und die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome der Tab. XIX entnommen werden. Die Anordnung der vier Moleküle in der monoklinen Elementarzelle zeigt Abb. 24; die großen, einzelnen Temperaturellipsoide entsprechen den Lagen des Sauerstoffatoms im fehlgeordneten H_2O-Molekül.

Interessanterweise gelingt es also weder im Falle des $Co(oxin)_2$-(NO) noch beim $Co(oxin)_2(NO_2)(H_2O)$, ein bei Kristallisations- und Reinigungschritten stabiles, planares $Co(oxin)_2$-Strukturelement zu erhalten. In beiden Fällen scheint der oxin-Ligand unter Bildung anderer Produkte eine oktaedrische Koordination am Cobalt zu bevorzugen, bei der nicht zwei oxin-Moleküle in der gleichen Ebene angeordnet sind. Ein Grund für die größere Stabilität der planaren $Co(dmgH)_2$- und $Co(dpgH)_2$-Gruppen ist sicher die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Ligandensystemen.

Tab. XVIII : Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$;
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände [pm]			
Co - O1	189,3(2)	Co - N1	192,9(3)
Co - O2	189,4(3)	Co - N2	193,1(4)
Co - O3	190,6(3)	Co - N3	191,9(4)
Winkel [Grad]			
O1 - Co - O2	89,6(1)	O3 - Co - N1	92,5(1)
O1 - Co - O3	177,7(1)	O3 - Co - N2	89,9(1)
O1 - Co - N1	85,5(1)	O3 - Co - N3	85,7(1)
O1 - Co - N2	91,4(1)	N1 - Co - N2	94,7(1)
O1 - Co - N3	93,2(1)	N1 - Co - N3	91,6(1)
O2 - Co - O3	92,3(1)	N2 - Co - N3	172,5(1)
O2 - Co - N1	175,2(1)		
O2 - Co - N2	86,0(1)		
O2 - Co - N3	88,1(1)		

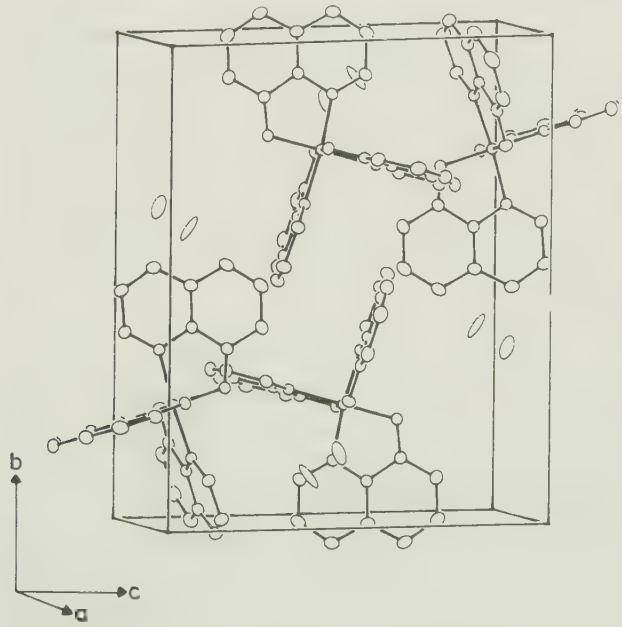
Tab. XIX : Orts- und isotrope Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome in $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$

Atom	x	y	z	B(iso)
Co	0,42382(6)	0,47937(5)	0,24053(4)	2,73(1)
O1	0,5949 (3)	0,4727 (3)	0,2324 (2)	3,07(7)
O2	0,4074 (4)	0,3406 (3)	0,2083 (2)	3,47(8)
O3	0,2530 (3)	0,4899 (3)	0,2521 (2)	3,42(8)
O41	0,4614 (6)	0,0456 (5)	0,3474 (5)	7,0 (2)
O42	0,464 (1)	0,126 (1)	0,3932 (9)	7,6 (3)
N1	0,4555 (4)	0,6193 (3)	0,2738 (2)	2,82(9)
N2	0,3866 (4)	0,5118 (3)	0,1273 (2)	2,92(9)
N3	0,4452 (4)	0,4331 (3)	0,3504 (3)	2,06(9)
C11	0,6510 (5)	0,5610 (4)	0,2526 (3)	3,0 (1)
C12	0,7761 (5)	0,5778 (5)	0,2529 (4)	3,8 (1)
C13	0,8245 (5)	0,6764 (5)	0,2725 (4)	4,6 (1)
C14	0,7527 (6)	0,7569 (5)	0,2933 (4)	4,2 (1)
C15	0,6258 (5)	0,7402 (4)	0,2951 (3)	3,4 (1)
C16	0,5778 (5)	0,6423 (4)	0,2742 (3)	2,8 (1)
C17	0,5415 (6)	0,8135 (4)	0,3164 (4)	4,2 (1)
C18	0,4191 (6)	0,7898 (5)	0,3165 (4)	4,1 (1)
C19	0,3780 (5)	0,6896 (4)	0,2935 (3)	3,5 (1)
C21	0,3870 (5)	0,3326 (4)	0,1289 (3)	3,2 (1)
C22	0,3785 (5)	0,2402 (5)	0,0871 (4)	3,9 (1)
C23	0,3525 (6)	0,2398 (5)	0,0019 (4)	4,5 (1)
C24	0,3335 (6)	0,3279 (5)	-0,0417 (4)	4,3 (1)
C25	0,3444 (5)	0,4237 (5)	-0,0021 (3)	3,6 (1)
C26	0,3716 (5)	0,4238 (4)	0,0833 (3)	3,0 (1)
C27	0,3312 (5)	0,5204 (5)	-0,0400 (3)	4,1 (1)
C28	0,3456 (6)	0,6071 (5)	0,0049 (4)	4,3 (1)

Tab. XIX : Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C29	0,3737(5)	0,6012(5)	0,0900(3)	3,6(1)
C31	0,2325(5)	0,4627(4)	0,3258(3)	3,4(1)
C32	0,1169(5)	0,4611(5)	0,3527(4)	4,5(1)
C33	0,1064(6)	0,4302(5)	0,4331(4)	5,5(2)
C34	0,2059(7)	0,3991(5)	0,4852(4)	5,4(2)
C35	0,3243(6)	0,3972(4)	0,4597(3)	4,1(1)
C36	0,3354(5)	0,4305(4)	0,3800(3)	3,3(1)
C37	0,4336(7)	0,3648(5)	0,5060(4)	5,1(2)
C38	0,5416(7)	0,3658(5)	0,4751(4)	5,2(2)
C39	0,5468(6)	0,4017(5)	0,3948(4)	4,1(1)

Abb. 24 : Elementarzelle von $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$



5. Zusammenfassende Betrachtung der Oxidationsreaktionen

Auffallendes Merkmal der hier untersuchten NO-Komplexe ist ihre Oxidationsempfindlichkeit. Angesichts des Reaktionsschemas in Abb. 1 (siehe S. 8) muß man feststellen, daß zumindest in den hier untersuchten Fällen die Oxidationsreaktion an der relativ elektronenreichen, sp^2-hybridisierten Nitrosylgruppe erfolgt; das Cobaltatom ändert seine Oxidationsstufe nicht. Zu prüfen wäre, ob das beobachtete Reaktionsverhalten auf weitere gewinkelte Metall-Nitrosylkomplexe verallgemeinert werden kann. Möglicherweise wird sich dabei zeigen, daß die Reaktivität gegen Sauerstoff ein chemisches Kriterium zur Unterscheidung gewinkelter M-N-O-Gruppen von linearen Metallnitrosylen mit ihrem elektronenärmeren Stickstoffatom darstellt. Untersucht werden sollte auch, ob und unter welchen Bedingungen sich Nitrokomplexe unter Erhalt der M-N-Bindung reduzieren lassen.

6. Umsetzungen der Nitrokomplexe mit basischen Liganden

Ausgangspunkt für diese Reaktionen waren übereinstimmende Ergebnisse aus der Kristallstrukturanalyse von 6, 8 und 9 und den thermogravimetrischen Untersuchungen (vgl. C.7.2., siehe S. 93) an $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$ und $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$. Das zentrale Cobaltatom bildet in diesen Verbindungen nur eine relativ schwache Bindung zum Aquo-Liganden aus, der sich insbesondere im Falle des $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ offensichtlich leicht abspalten läßt (Temperatur der Abspaltung laut DTG-Kurve ~ 118°C). Bei einer Reaktion des Typs

$$Co(lig)_2(NO_2)(H_2O) + base \longrightarrow Co(lig)_2(NO_2)(base) + H_2O \quad (Gl.5)$$

sollte der zur NO_2-Gruppe transständige Aquo-Ligand daher leicht substituiert werden können. Als basische Liganden wurden Ammoniak, 4,4'-Bipyridin und Triphenylphosphan erfolgreich eingesetzt; auch Versuche mit Pyrazin bieten sich an, ein $Fe(dmgH)_2$-pyr-$Fe(dmgH)_2$-Strukturelement ist bekannt [79].

6.1. Umsetzungen mit Ammoniak; Struktur von $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$

Eine einfache Möglichkeit, den Nitrokomplexen 6 oder 8 nach Gleichung 5 eine hohe Konzentration eines stark basischen Reaktionspartners anzubieten, besteht darin, die Verbindungen mit flüssigem NH_3 zu behandeln [80]. In beiden Fällen erhält man eine quantitative Umsetzung zu $Co(acac)_2(NO_2)(NH_3)$, 12 bzw. $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$, 13.

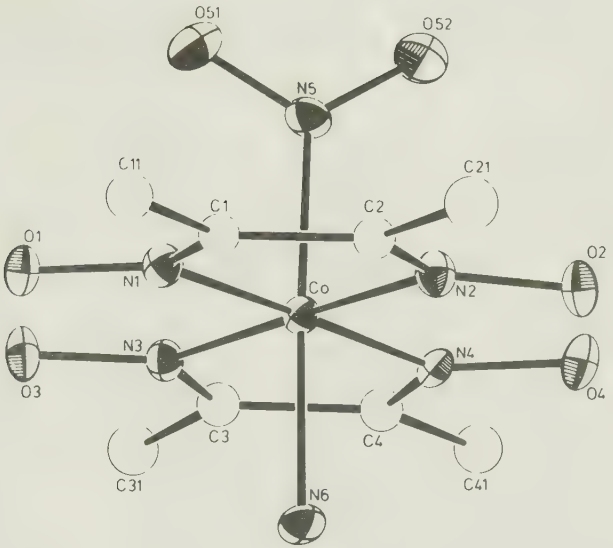
Das IR-Spektrum von 13 zeigt neben den für die Nitrogruppe typischen Banden (ν_{as} = 1455 cm^{-1}, ν_s = 1320 cm^{-1}, δ = 822 cm^{-1}) zwei breite Absorptionen im Bereich um 3260 cm^{-1} und 3120 cm^{-1}, entsprechend den beiden erwarteten N-H-Valenzschwingungen.

Kristalle von 13 konnten aus wäßrigem NH_3 erhalten werden. An einem länglichen Rhomboeder der Kantenlänge 0,35 mm wurden die röntgenographischen Untersuchungen ausgeführt. 13 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R3; Tab. 1 enthält die Gitterkonstanten für die hexagonale Aufstellung und die Parameter der nachfolgenden Kristallstrukturanalyse. Erwartungsgemäß enthält das Molekül (Abb. 25) in trans-Stellung zum NO_2-Liganden jetzt die NH_3-Gruppe. Die Winkel und Abstände im Molekül (Tab. XX) sind ähnlich denen in 8 und 9. Abb. 26 zeigt die Elementarzelle von 13 in hexagonaler Aufstellung. In Tab. XXI sind die isotropen Temperaturfaktoren und die Lagekoordinaten der Atome aufgeführt.

Tab. XX : Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$;
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände [pm]			
Co - N1	191,6(5)	O51 - N5	124,2(8)
Co - N2	188,8(5)	O52 - N5	120,5(7)
Co - N3	192,5(5)	O1 - N1	132,3(7)
Co - N4	189,3(5)	N1 - C1	127,5(8)
Co - N5	190,2(6)	C1 - C2	143,1(9)
Co - N6	201,1(6)	C1 - C11	150,6(8)
Winkel [Grad]			
N1 - Co - N2	82,5(2)	N3 - Co - N4	81,2(2)
N1 - Co - N3	97,9(2)	N3 - Co - N5	90,5(2)
N1 - Co - N4	178,6(3)	N3 - Co - N6	91,2(2)
N1 - Co - N5	90,7(2)	N4 - Co - N5	90,4(2)
N1 - Co - N6	90,4(2)	N4 - Co - N6	88,5(2)
N2 - Co - N3	178,9(3)	N5 - Co - N6	177,8(3)
N2 - Co - N4	98,4(2)	Co - N5 - O51	118,9(4)
N2 - Co - N5	90,5(3)	Co - N5 - O52	121,9(5)
N2 - Co - N6	87,8(3)	O51- N5 - O52	119,0(6)

Abb. 25 : ORTEP-Zeichnung des Komplexes $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$



Tab. XXI : Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

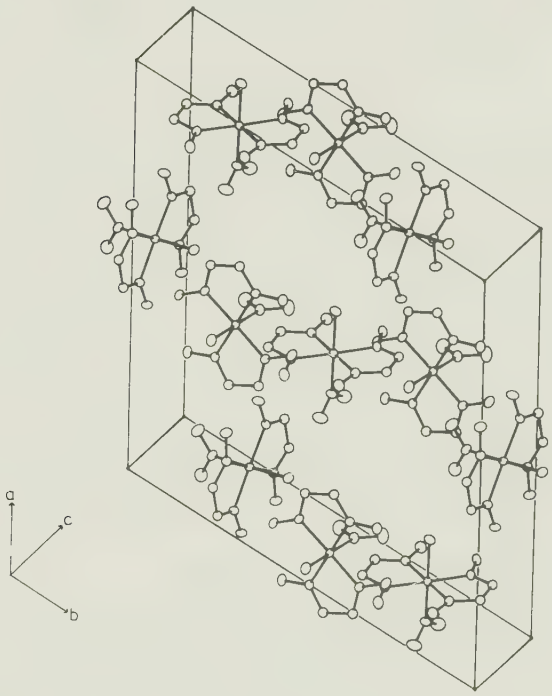
Atom	x	y	z	B(iso)
Co	0,82965(9)	0,65782(8)	0,197	2,33(2)
O1	0,6776 (4)	0,6532 (4)	0,2886(6)	3,0 (2)
O2	0,8401 (4)	0,5631 (4)	0,0253(6)	3,7 (2)
O3	0,8251 (4)	0,7613 (5)	0,3667(7)	3,9 (2)
O4	0,9830 (4)	0,6648 (5)	0,1055(7)	3,9 (2)
O51	0,7710 (6)	0,5472 (6)	0,3633(8)	5,6 (3)
O52	0,8529 (6)	0,5204 (5)	0,2665(8)	5,8 (2)
N1	0,7048 (5)	0,6193 (5)	0,2155(8)	2,9 (2)
N2	0,7847 (5)	0,5754 (5)	0,0877(8)	3,0 (2)
N3	0,8765 (5)	0,7437 (5)	0,3070(7)	2,7 (2)
N4	0,9537 (5)	0,6989 (5)	0,1791(7)	2,6 (2)

Tab. XXI : Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
N5	0,8192(5)	0,5655(5)	0,2862(8)	3,3(2)
N6	0,8422(5)	0,7533(5)	0,0988(8)	3,5(2)
C1	0,6528(6)	0,5626(6)	0,1494(9)	2,8(2)
C2	0,6976(6)	0,5365(6)	0,0766(9)	3,0(2)
C3	0,9621(6)	0,7875(7)	0,318 (1)	3,1(2)
C4	1,0083(7)	0,7607(7)	0,240 (1)	3,1(2)
C11	0,5526(7)	0,5253(7)	0,148 (1)	3,7(2)
C21	0,6518(8)	0,4681(8)	-0,011 (1)	4,9(3)
C31	1,0104(8)	0,8578(8)	0,394 (1)	4,3(3)
C41	1,1080(7)	0,7958(7)	0,236 (1)	3,9(3)
H11	0,5507	0,5351	0,2070	7,0
H12	0,5351	0,4667	0,1445	7,0
H13	0,5488	0,5664	0,1250	7,0
H21	0,6015	0,4159	0,0195	7,0
H22	0,6523	0,5009	-0,0429	7,0
H23	0,6836	0,4502	-0,0644	7,0
H31	1,0185	0,8330	0,4365	7,0
H32	1,0644	0,9150	0,3525	7,0
H33	0,9824	0,8994	0,3955	7,0
H41	1,1152	0,7656	0,2910	7,0
H42	1,1152	0,7832	0,1660	7,0
H43	1,1172	0,8515	0,2284	7,0

Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert, aber mit festem Temperaturfaktor in die Strukturfaktorrechnung einbezogen.

Abb. 26 : Elementarzelle von $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$ in hexagonaler Aufstellung; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Methylgruppen der Chelatliganden nicht eingezeichnet.



6.2. Umsetzung mit 4,4'-Bipyridin; Struktur von $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)\cdot 2\ CH_2Cl_2\cdot 0{,}5\ EtOH$

Der Ligand 4,4'-Bipyridin weist zwei basische Stickstoffatome auf und kann deshalb zwei $Co(dmgH)_2(NO_2)$-Komplexe verknüpfen, indem er zwei H_2O-Liganden ersetzt. Die Reaktion gelingt durch stöchiometrische Umsetzung von 8 mit bipy in absolutem Ethanol. Da das dimere Molekül synthetisiert werden sollte, wurde kein bipy-Überschuß eingesetzt, um die Bildung von monomerem

$Co(dmgH)_2(NO_2)(bipy)$ zu vermeiden.

Das erhaltene $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$ weist im IR-Spektrum (Abb. 27) neben Banden des dmgH-Liganden folgende charakteristische Absorptionen auf: Für den aromatischen Brückenliganden findet man ν(C-H) oberhalb von 3000 cm^{-1}, ν(C=N) bei 1617 cm^{-1} [81] und δ(C-H)-out-of-plane bei 810 cm^{-1} [82, 83]. Die NO_2-Gruppe zeigt ν_{as} bei 1428 cm^{-1}, ν_s bei 1315 cm^{-1} und δ bei 820 cm^{-1} (Schulter).

Aus Methylenchlorid/Ethanol lassen sich Kristalle der Zusammensetzung $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy) \cdot 2\ CH_2Cl_2 \cdot 0{,}5\ EtOH$, 14 erhalten, die bei Entfernung aus der Mutterlauge sekundenschnell verwittern. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde daher ein geeigneter Kristall mit den Abmessungen 0,5 x 0,28 x 0,2 mm ausgewählt und in ein Markröhrchen vom Durchmesser 0,3 mm eingeschweißt, das einen Tropfen des zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittelgemisches enthielt. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen und Laue-Aufnahmen ergaben sich die Laue-Symmetrie 2/m und die ungefähren Gitterkonstanten:

a = 1610 pm	$\alpha = 90^o$
b = 1510 pm	$\beta = 91{,}5^o$
c = 1770 pm	$\gamma = 90^o$

Außerdem erkennt man systematische Auslöschungen: Die h0l-Reflexe sind nur für h+l = 2n vorhanden, entsprechend einer Gleitspiegelebene n; die 0k0-Reflexe findet man nur für k = 2n, entsprechend einer zweizähligen Schraubenachse. Damit ergibt sich die monokline Raumgruppe $P2_1/n$. Anhand des gleichen Kristalls wurden die Gitterkonstanten auf dem Diffraktometer verfeinert (Tab. I) und die Messung der Reflexintensitäten durchgeführt. Eine Messung von Intensitätskontrollreflexen während der Datensammlung erwies den Kristall als in Mutterlauge stabil (Abb. 28). Direkte Methoden erbrachten die Lage der beiden Cobaltatome, deren innere Koordinationssphäre sowie Fragmente des verbrückenden bipy-Liganden. Nach der Verfeinerung wurde das Strukturmodell des Moleküls mit Differenzfouriersynthesen vervollständigt. Das Ergebnis der Strukturbestimmung enthalten die Tabellen XXII und XXIII.

Abb. 27 : IR-Spektrum von $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$

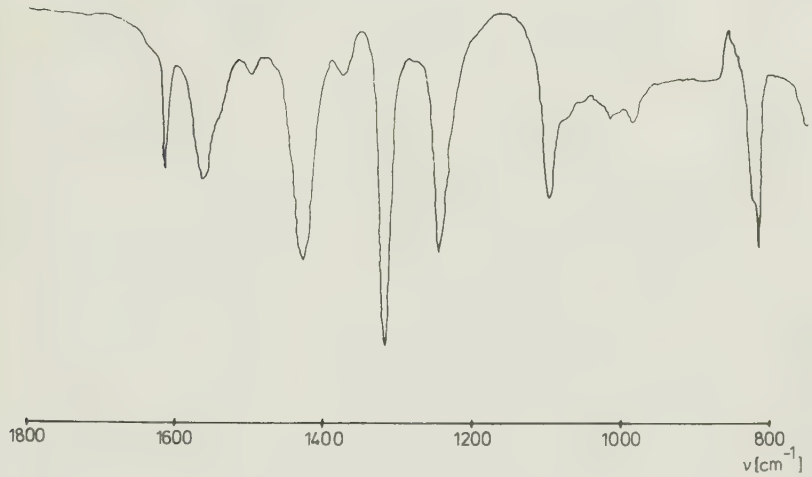
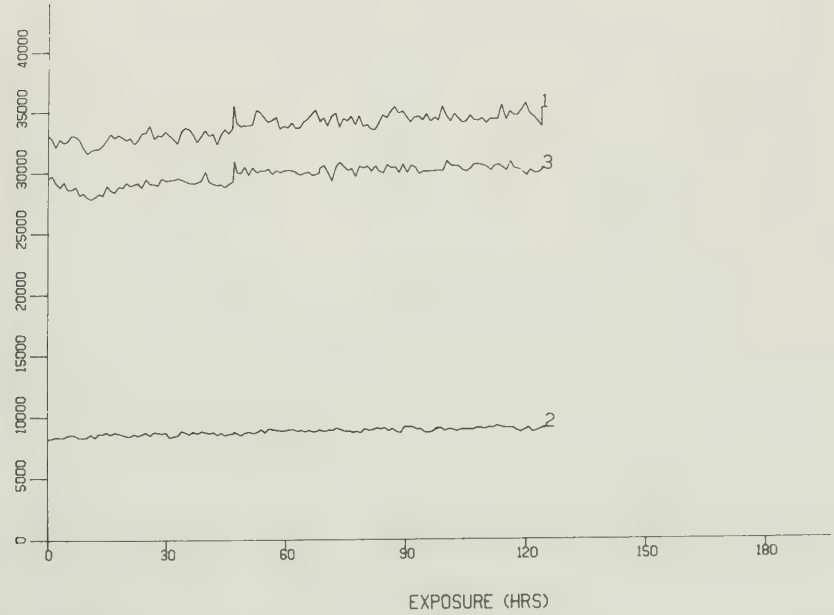


Abb. 28 : Übersicht über die zeitliche Entwicklung der Intensitätskontrollreflexe während der Datensammlung für 14



Tab. XXII : Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)\cdot 2\ CH_2Cl_2\cdot 0{,}5\ EtOH$
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	B(iso)
Co1	0,23312(9)	0,2233(1)	0,11997(9)	2,66(3)
Co2	-0,21560(9)	-0,2395(1)	0,36840(8)	2,68(3)
Cl31	0,4561 (7)	0,3450(8)	0,4240 (6)	25,4 (5)
Cl32	0,4855 (4)	0,1736(6)	0,3770 (4)	17,8 (3)
Cl41	0,4710 (3)	0,1454(3)	0,8932 (3)	9,8 (1)
Cl42	0,5055 (3)	0,2978(4)	0,8077 (3)	12,7 (2)
O12	0,3717 (4)	0,1224(5)	0,1773 (4)	4,2 (2)
O13	0,1543 (5)	0,2157(6)	-0,0248 (4)	5,1 (2)
O14	0,0979 (5)	0,3268(5)	0,0626 (5)	5,3 (2)
O15	0,3157 (4)	0,2338(5)	0,2639 (4)	4,3 (2)
O22	-0,3051 (4)	-0,2284(5)	0,2281 (4)	4,5 (2)
O23	-0,0881 (4)	-0,3600(5)	0,4126 (4)	4,0 (2)
O24	-0,3516 (4)	-0,1265(5)	0,3282 (4)	4,5 (2)
O25	-0,1223 (5)	-0,2470(5)	0,5072 (4)	5,0 (2)
O50	0,4144 (8)	0,4793(6)	-0,0509 (6)	9,4 (3)
O161	0,3043 (5)	0,3876(6)	0,1034 (5)	6,5 (2)
O162	0,3644 (6)	0,2901(6)	0,0442 (6)	10,4 (3)
O261	-0,2785 (6)	-0,3574(7)	0,4674 (6)	8,8 (3)
O262	-0,3483 (6)	-0,3491(8)	0,3721 (6)	12,2 (3)
N11	0,1548 (4)	0,1332(5)	0,1586 (4)	2,7 (2)
N12	0,3181 (5)	0,1364(5)	0,1179 (5)	3,1 (2)
N13	0,2136 (5)	0,1813(5)	0,020 (4)	3,3 (2)
N14	0,1475 (5)	0,3089(6)	0,1228 (5)	4,0 (2)
N15	0,2538 (5)	0,2644(5)	0,2200 (4)	3,3 (2)
N16	0,3085 (5)	0,3109(6)	0,0831 (5)	4,3 (2)
N21	-0,1325 (5)	-0,1559(5)	0,3251 (4)	2,8 (2)
N22	-0,2451 (5)	-0,2704(6)	0,2675 (4)	3,3 (2)
N23	-0,1400 (5)	-0,3353(5)	0,3574 (5)	3,2 (2)
N24	-0,2955 (5)	-0,1487(6)	0,3813 (5)	3,4 (2)
N25	-0,1855 (5)	-0,2077(5)	0,4694 (5)	3,7 (2)
N26	-0,2945 (6)	-0,3237(6)	0,4049 (5)	4,3 (2)

Tab. XXII : Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C12	0,3231(6)	0,0898(7)	0,0560(6)	3,4(2)
C13	0,2616(7)	0,1173(7)	-0,0009(6)	3,8(2)
C14	0,1420(7)	0,3510(7)	0,1852(7)	4,4(3)
C15	0,2032(7)	0,3249(7)	0,2432(6)	4,2(3)
C22	-0,2053(6)	-0,3352(7)	0,2391(6)	3,3(2)
C23	-0,1425(6)	-0,3725(7)	0,2914(6)	3,7(2)
C24	-0,2947(7)	-0,1117(7)	0,4485(6)	4,0(3)
C25	-0,2297(7)	-0,1458(7)	0,4996(6)	4,0(3)
C30	0,439 (1)	0,239 (2)	0,437 (2)	23,6(9)
C40	0,4578(8)	0,2583(9)	0,8876(7)	6,1(3)
C50	0,459 (1)	0,484 (2)	0,001 (1)	13,7(7)
C111	0,1764(6)	0,0819(6)	0,2189(5)	2,9(2)
C112	0,1236(6)	0,0211(7)	0,2494(6)	3,0(2)
C113	0,0435(6)	0,0123(6)	0,2193(6)	2,8(2)
C114	0,0226(6)	0,0629(7)	0,1560(6)	3,5(2)
C115	0,0788(6)	0,1224(7)	0,1277(6)	3,6(2)
C121	0,3872(8)	0,0218(8)	0,0448(7)	5,8(3)
C131	0,2511(9)	0,0759(9)	-0,0786(7)	6,0(3)
C141	0,0773(9)	0,4227(9)	0,1951(9)	8,0(4)
C151	0,2116(8)	0,3624(9)	0,3218(7)	5,8(3)
C211	-0,0512(6)	-0,1707(7)	0,3328(6)	3,8(2)
C212	0,0069(6)	-0,1179(7)	0,2993(6)	4,0(3)
C213	-0,0175(6)	-0,0469(6)	0,2553(5)	2,9(2)
C214	-0,1023(6)	-0,0309(6)	0,2482(6)	3,2(2)
C215	-0,1580(6)	-0,0866(6)	0,2824(6)	3,2(2)
C221	-0,2214(8)	-0,3689(8)	0,1599(7)	5,2(3)
C231	-0,0864(8)	-0,4483(8)	0,2746(7)	5,6(3)
C241	-0,3564(9)	-0,0421(9)	0,4714(7)	6,2(3)
C251	-0,216 (1)	-0,1169(9)	0,5802(7)	6,3(4)

Tab. XXIII : Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy) \cdot 2\ CH_2Cl_2 \cdot 0{,}5$ EtOH
Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände [pm]			
Co --- Co_2	1106,7(1)		
Co1 - N11	199,2(5)	Co2 - N21	201,0(4)
Co1 - N12	189,8(4)	Co2 - N22	189,0(4)
Co1 - N13	189,2(5)	Co2 - N23	190,7(5)
Co1 - N14	189,5(5)	Co2 - N24	190,1(5)
Co1 - N15	189,4(5)	Co2 - N25	189,8(5)
Co1 - N16	192,5(5)	Co2 - N26	192,6(5)
O161 - N16	121,6(6)	O261 - N26	123,7(7)
O162 - N16	119,2(7)	O262 - N26	109,9(6)
O12 - N12	135,7(5)		
N12 - C12	130,6(7)		
C12 - C13	145,3(9)		
C12 - C121	147,5(8)		
N11 - C111	135,4(6)		
C111 - C112	137,5(7)		
C113 - C213	148,7(7)		

Winkel [Grad]			
N11 - Co1 - N12	90,0(2)	N21 - Co - N22	87,1(2)
N11 - Co1 - N13	90,1(2)	N21 - Co2 - N23	90,1(2)
N11 - Co1 - N14	89,3(2)	N21 - Co2 - N25	92,5(2)
N11 - Co1 - N15	90,0(2)	N21 - Co2 - N24	93,2(2)
N11 - Co1 - N16	179,6(2)	N21 - Co2 - N26	176,8(2)
N12 - Co1 - N13	81,4(2)	N22 - Co2 - N23	81,9(2)
N12 - Co1 - N14	179,3(3)	N22 - Co2 - N25	179,6(2)
N12 - Co1 - N15	97,9(2)	N22 - Co2 - N24	98,0(2)
N12 - Co1 - N16	90,3(3)	N22 - Co2 - N26	90,1(2)
N13 - Co1 - N14	98,7(2)	N23 - Co2 - N25	98,2(2)
N13 - Co1 - N15	179,3(2)	N23 - Co2 - N24	176,7(2)

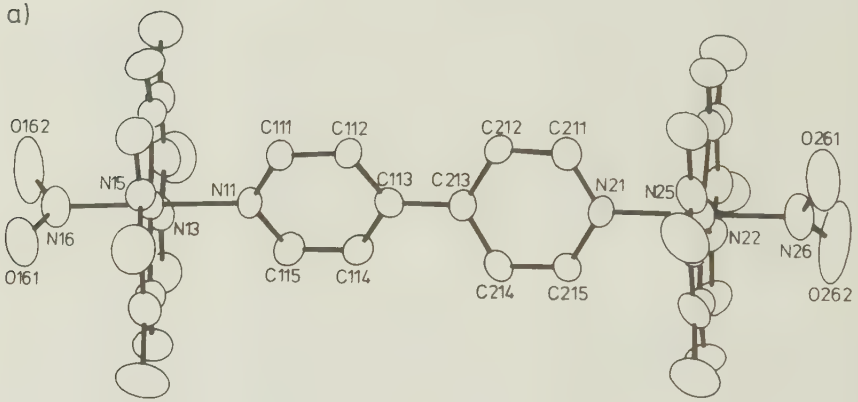
Tab. XXIII : Fortsetzung

Winkel [Grad]			
N13 - Co1 - N16	90,2(3)	N23 - Co2 - N26	87,9(2)
N14 - Co1 - N15	81,9(2)	N24 - Co2 - N25	82,0(2)
N14 - Co1 - N16	90,4(2)	N24 - Co2 - N26	88,8(2)
N15 - Co1 - N16	89,7(3)	N25 - Co2 - N26	90,4(2)
O161- N16 - O162	118,1(5)	O261- N26 - O262	118,0(6)

Die Struktur von $\underline{\underline{14}}$ besteht aus langgestreckten Molekülen, in denen der bipy-Ligand zwei $Co(dmgH)_2(NO_2)$-Einheiten verknüpft. Die Gruppierung O_2N - Co ---- Co - NO_2 ist nahezu linear (Abb. 29); der Abstand der beiden Co-Atome beträgt 1106,7(1) pm . Die beiden Ausgleichsebenen durch die Stickstoffatome der Chelatliganden um Co1 und Co2 sind innerhalb der Fehlergrenzen parallel. Die Ebenen durch die Nitrogruppen an beiden Enden des Moleküls schließen einen Interplanarwinkel von 96,4(9)° ein. Die beiden aromatischen Sechsringe der bipy-Brücke sind um 25,5(6)° gegeneinander verdreht. Die Anordnung der Nitrogruppe relativ zu den zweizähnigen dmgH-Liganden ist in beiden Molekülhälften unterschiedlich (Abb. 30): Während die NO_2-Gruppe am Co1 auf die Zentren der Chelatliganden weist, deutet die an Co2 gebundene Nitrogruppe zwischen die Liganden in Richtung der Brükkenwasserstoffatome. Für die NO_2-Gruppe gilt offensichtlich wie für den Nitrosyl-Liganden, daß ihre räumliche Orientierung in bezug auf die zweizähnigen Chelatliganden schwer vorherzusagen ist; in unseren Komplexen konnte keine einheitliche Vorzugsrichtung festgestellt werden, und in $\underline{\underline{14}}$ liegen sogar im gleichen Molekül zwei verschieden ausgerichtete NO_2-Gruppen vor.

Abb. 29 : Zwei verschiedene Ansichten des Moleküls $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome in den Ellipsoiden beträgt in a 50 %, in b wurde sie auf 10 % herabgesetzt.

a)



b)

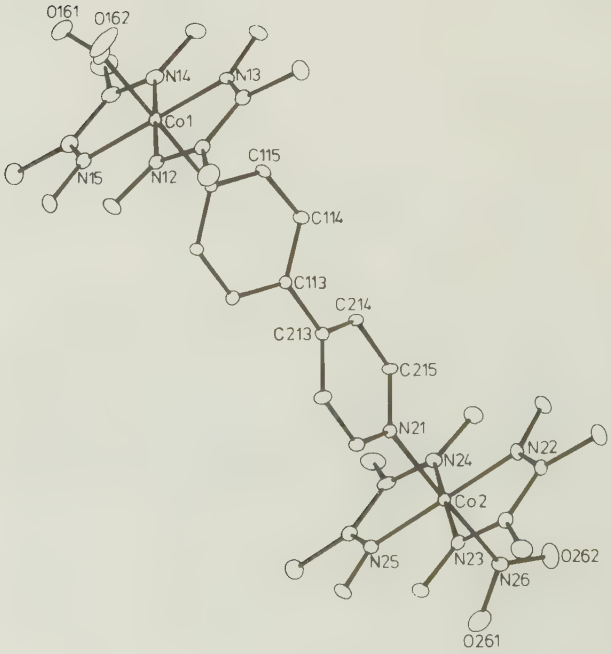
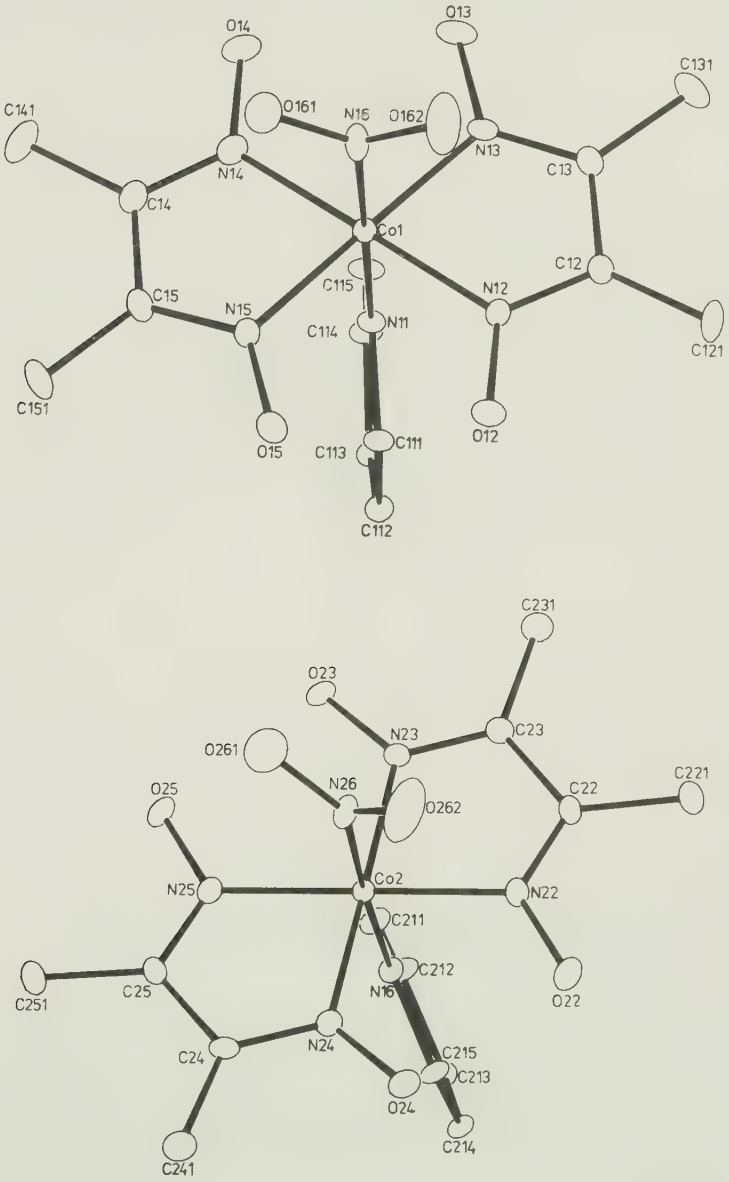
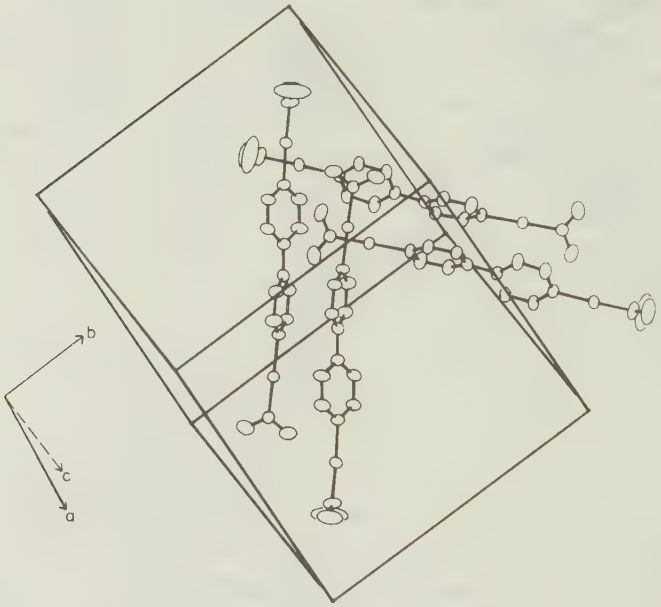


Abb. 30 : ORTEP-Zeichnungen der beiden Molekülhälften von $[Co(dmgH)_2(NO_2)](bipy)$; gezeigt werden soll insbesondere die unterschiedliche Orientierung der Nitrogruppen in bezug auf die Chelatliganden.



Eine Ansicht der Elementarzelle von 14 zeigt Abb. 31; die Blickrichtung wurde etwas aus [101] gedreht und nicht alle Atome eingezeichnet.

Abb. 31 : Ansicht der Elementarzelle von 14 aus der ungefähren Blickrichtung [101]; zur besseren Übersicht wurden nur die Co-atome, die NO_2-Gruppen und die bipy-Brükken eingezeichnet.



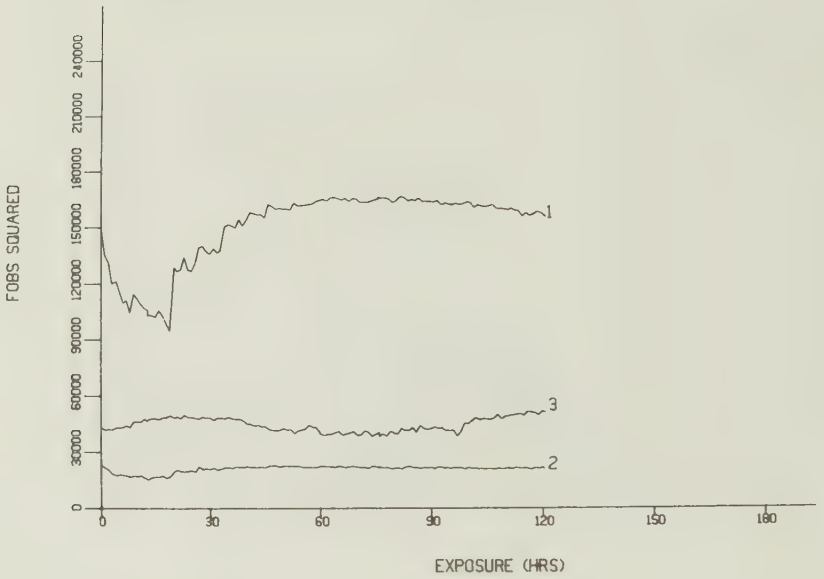
6.3. Umsetzung mit Triphenylphosphan; Struktur von $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton

Nach Gleichung 5 lassen sich nicht nur Stickstoffbasen umsetzen; beispielsweise reagiert $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ in Aceton mit PPh_3 zum erwarteten Phosphankomplex, der bei Zugabe von Hexan als $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton, 15 auskristallisiert. Die Kristalle geben rasch Lösungsmittel ab, wenn sie der Mutterlauge entnommen werden.

Das IR-Spektrum der Verbindung $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$ zeigt $\nu_{as}(NO_2)$ bei 1435 cm^{-1}, $\nu_s(NO_2)$ bei 1310 cm^{-1} und $\delta(NO_2)$ bei 812 cm^{-1}. Bei 3060 cm^{-1} liegt die Valenzschwingung C(aryl)-H; Banden bei 1085 cm^{-1}, 748 cm^{-1}, 692 cm^{-1} und 521 cm^{-1} lassen sich Schwingungen des koordinierten Triphenylphosphans zuordnen [84, 85, 86].

Zur Strukturbestimmung wurde ein transparenter, orangefarbener Kristall der Größe 0,4 x 0,35 x 0,2 mm mit einer Lösung von Klebstoff in Essigester überzogen, um eine Veränderung durch Lösungsmittelverlust während der Datensammlung auf dem Diffraktometer möglichst zu vermeiden. Das Verwittern des Kristalls konnte dadurch verlangsamt, aber nicht ganz verhindert werden. Abb. 32 entnimmt man, daß die Kontrollreflexe teilweise starke Intensitätsschwankungen zeigen; die beobachteten Reflexintensitäten wurden deshalb vor der eigentlichen Rechnung auf der Grundlage dieser Kontrollreflexe korrigiert. Die deutliche Veränderung des Kristalls im Verlaufe der Messung trug sicher dazu bei, daß die Strukturbestimmung der Verbindung 15 bei einem unbefriedigenden Gütefaktor von R = 11,4 % (Tab. I) konvergierte.

Abb. 32 : Übersicht über die zeitliche Entwicklung der Intensitätskontrollreflexe während der Datensammlung für 15



Das Koordinationspolyeder (Abb. 33) um das Co-Zentralatom ist ein gestrecktes Oktaeder, auf dessen langer Achse die NO_2-Gruppe und der Phosphanligand trans-Positionen einnehmen. Das Cobaltatom sitzt um 4 pm unter der Ausgleichsebene durch die Stickstoffatome der Chelatliganden, d.h. es ist aus der Äquatorfläche etwas in Richtung auf den Phosphanliganden herausgerückt. In Tab. XXIV sind wichtige interatomare Abstände und Winkel aufgeführt. Die NO_2-Gruppe ist fehlgeordnet; vier Sauerstofflagen lassen sich verfeinern, die paarweise (O51 und O52, O53 und O54) mit dem Stickstoffatom N5 und dem Cobaltatom in einer Ebene liegen und Winkel von 120° ausbilden.

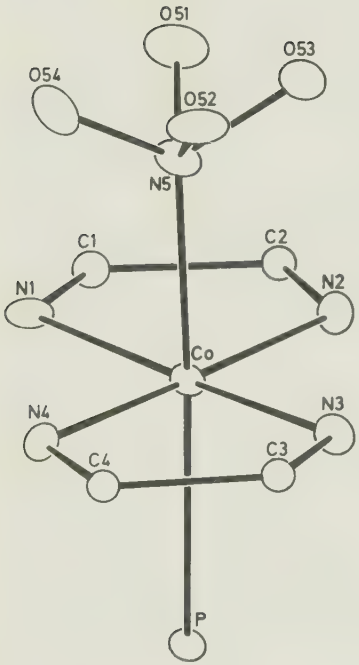


Abb. 33 :

Koordinationspolyeder mit fehlgeordneter NO_2-Gruppe in $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton

Tab. XXIV : Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

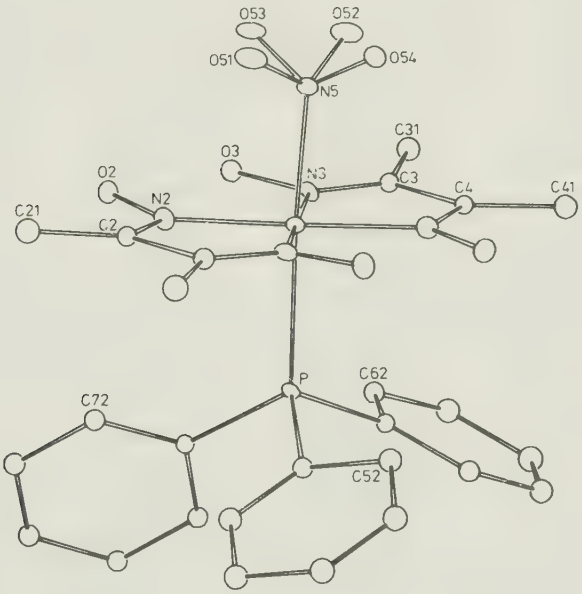
Abstände [pm]			
Co - P	235,5(3)	N5 - O51	129(3)
Co - N1	191,7(8)	N5 - O52	112(2)
Co - N2	186,1(7)	N5 - O53	121(2)
Co - N3	185,5(7)	N5 - O54	119(2)
Co - N4	186,8(8)		
Co - N5	198,9(9)		

Tab. XXIV : Fortsetzung

Winkel [Grad]			
P - Co - N1	92,1(3)	C51 - P - C61	107,4(4)
P - Co - N2	92,2(2)	C51 - P - C71	101,8(4)
P - Co - N3	91,2(2)	C61 - P - C71	101,8(5)
P - Co - N4	89,2(2)		
P - Co - N5	176,8(4)	O51 - N5 - O52	120,0(1)
N1 - Co - N2	81,8(4)	O53 - N5 - O54	120,0(1)
N1 - Co - N3	176,2(3)		
N1 - Co - N4	98,9(4)		
N1 - Co - N5	88,2(4)		
N2 - Co - N3	100,3(3)		
N2 - Co - N4	178,6(3)		
N2 - Co - N5	91,1(4)		
N3 - Co - N4	79,0(3)		
N3 - Co - N5	88,4(4)		
N4 - Co - N5	87,6(4)		

Die beiden Gruppierungen der $CoNO_2$-Gruppe schließen einen Interplanarwinkel von 80(1)° ein. Abb. 34 zeigt ein komplettes Molekül $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$. Das zusätzlich in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle enthaltene Lösungsmittelmolekül kann nur ungenau und mit sehr hohen Temperaturfaktoren für die zugehörigen Atome lokalisiert werden. Für das Kohlenstoffatom C92 mußten zwei getrennte, aber dicht benachbarte Lagen verfeinert werden. Die vier Acetonmoleküle befinden sich in einer großen intermolekularen Lücke der Elementarzelle (Abb. 35). Die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome können Tab. XXV entnommen werden. Weitere Tabellen wurden hinterlegt.

Abb. 34 : ORTEP-Zeichnung des $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$-Moleküls



Tab. XXV : Orts- und isotrope Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome in $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	B(iso)
Co	0,2276(2)	0,1139(3)	0,1718(2)	3,83(6)
P	0,2043(3)	-0,0395(5)	0,2583(3)	3,9 (1)
O1	0,3894(6)	0,116 (1)	0,3048(8)	6,4 (4)
O2	0,1120(7)	0,271 (1)	0,1645(7)	5,3 (4)
O3	0,0737(6)	0,125 (1)	0,0351(7)	5,4 (3)
O4	0,3442(7)	-0,037 (1)	0,1744(8)	6,1 (4)
O9	0,426	0,591	0,347	30,0 (2)
O51	0,274 (2)	0,341 (3)	0,137 (2)	10,0 (1)
O52	0,233 (2)	0,277 (3)	0,020 (2)	7,9 (9)

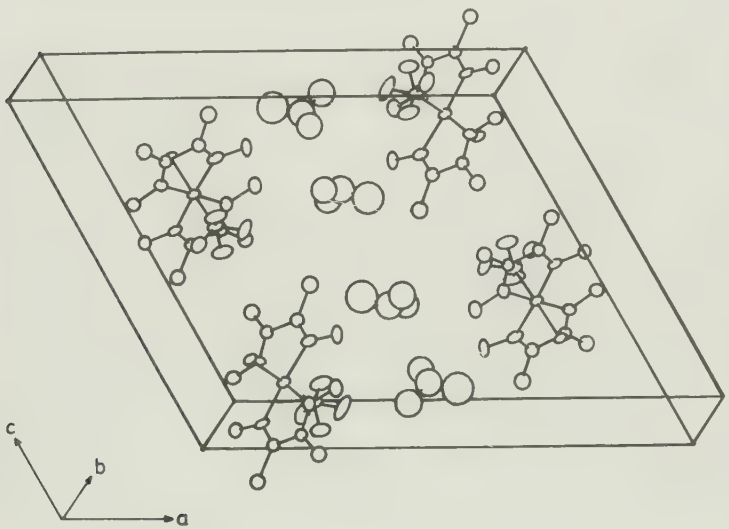
Tab. XXV : Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
O53	0,204 (2)	0,316(3)	0,054 (2)	8,6(9)
O54	0,304 (2)	0,224(3)	0,083 (2)	10,4(9)
N1	0,3195(8)	0,165(1)	0,2809(8)	5,1(4)
N2	0,1861(8)	0,237(2)	0,2143(8)	4,8(4)
N3	0,1419(7)	0,067(1)	0,0613(7)	4,6(4)
N4	0,2687(8)	-0,007(2)	0,1263(9)	5,1(4)
N5	0,2501(9)	0,236(2)	0,0965(8)	5,4(4)
C1	0,310 (1)	0,244(2)	0,329 (1)	5,0(5)
C2	0,229 (1)	0,293(2)	0,2896(9)	4,2(4)
C3	0,1493(9)	-0,009(2)	0,0110(9)	4,0(4)
C4	0,2234(9)	-0,060(2)	0,0459(9)	3,7(4)
C9	0,475 (1)	0,563(4)	0,326 (1)	21,0(2)
C11	0,371 (1)	0,293(2)	0,423 (1)	7,3(6)
C21	0,210 (1)	0,395(2)	0,333 (1)	6,5(6)
C31	0,081 (1)	-0,049(2)	-0,087 (1)	5,9(5)
C41	0,248 (1)	-0,158(2)	0,004 (1)	6,0(5)
C51	0,248 (1)	-0,062(2)	0,374 (1)	4,4(4)
C52	0,355 (1)	-0,104(2)	0,379 (1)	5,8(5)
C53	0,420 (1)	-0,113(2)	0,473 (1)	6,5(5)
C54	0,414 (1)	-0,081(2)	0,548 (1)	6,6(6)
C55	0,349 (1)	-0,037(2)	0,546 (1)	6,1(5)
C56	0,284 (1)	-0,027(2)	0,453 (1)	5,7(5)
C61	0,1829(9)	-0,187(2)	0,1976(9)	3,6(4)
C62	0,111 (1)	-0,199(2)	0,118 (1)	4,5(4)
C63	0,095 (1)	-0,307(2)	0,068 (1)	6,0(5)
C64	0,146 (1)	-0,404(2)	0,092 (1)	6,7(6)
C65	0,218 (1)	-0,393(2)	0,173 (1)	5,7(5)
C66	0,234 (1)	-0,285(2)	0,222 (1)	4,6(4)
C71	0,1247(9)	-0,023(2)	0,2858(9)	3,6(4)
C72	0,112 (1)	0,089(2)	0,317 (1)	4,6(4)
C73	0,056 (1)	0,101(2)	0,345 (1)	5,0(5)
C74	0,016 (1)	-0,004(2)	0,344 (1)	4,9(5)
C75	0,030 (1)	-0,114(2)	0,315 (1)	4,5(4)
C76	0,086 (1)	-0,127(2)	0,2880(9)	4,4(4)

Tab. XXV : Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(iso)
C91	0,493	0,702	0,309	19,0(2)
C92	0,525	0,452	0,369	21,0(4)
C92'	0,469	0,423	0,292	12,0(2)

Abb. 35 : Elementarzelle von $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton. Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen des Phosphanliganden weggelassen.



Die Rotationsfehlordnung der NO_2-Gruppe kann so aufgefaßt werden, daß diese Gruppe mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwei unterschiedliche Orientierungen in bezug auf die Chelatliganden einnehmen kann. Beide Ausrichtungen, nämlich in Richtung auf oder zwischen die Chelatliganden, werden von je einer der Nitrogruppen im dimeren Molekül 14 verwirklicht. In der Molekülstruktur von 6

(Abb. 15, siehe S. 44) nimmt die NO_2-Gruppe die durch O51/-O52 beschriebene Stellung ein, während bei 8 (Abb. 21, siehe S. 58), 9 und 13 (Abb. 25, siehe S. 73) die dazu senkrechte Stellung, entsprechend O53/O54 vorliegt.

7. Thermische Zersetzung der Cobaltkomplexe

Katalytische Wirksamkeit bei der Zersetzung von Stickoxiden erwartet man für die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Cobaltkomplexe nicht, da bei einer Katalyse Neubildung und Zerfall der Verbindungen mehrfach zyklisch durchlaufen werden müßten. Dagegen ist vorstellbar, daß sich die in den Komplexen koordinierten Stickoxide in bezug auf ihre Bindungsverhältnisse so stark von den freien Stickstoffoxiden unterscheiden, daß bei einer thermischen Zersetzung der Komplexe Spaltung einer oder mehrerer N-O-Bindungen auftritt. Aus neuerer Zeit gibt es ein Beispiel für die Zersetzung eines Fe-Nitrosyl-Carbonyl--Clusters unter CO_2-Entwicklung und Entstehung einer Nitrido--Verbindung [87]. Auch die Reduktion koordinativ gebundener Stickoxide unter Oxidation anderer Liganden ist denkbar. Eine mögliche N-O-Bindungsspaltung bei der thermischen Zersetzung könnte Anhaltspunkte dafür liefern, welche elektronischen oder geometrischen Voraussetzungen am Katalysator für die katalytische Reduktion oder den katalysierten NO-Zerfall in die Elemente erforderlich sind.

7.1. Zersetzung von Nitrosylkomplexen

Die Zersetzung der NO-Komplexe erfolgte in zuvor evakuierten Glasapparaturen unter langsamer Temperaturerhöhung bis zum Druckanstieg; die dann erreichte Temperatur wurde bis zum Ende der Gasentwicklung konstant gehalten. Anschließend wurde eine Probe aus dem Gasraum analysiert.

Die gaschromatographische Analyse ergab, daß $Co(acac)_2(NO)$, 1 im Vakuum ab 70°C NO-Gas abspaltet, dabei entsteht $Co(acac)_2$. Die Abspaltung verläuft weitgehend reversibel, beim Abkühlen wird die hellviolette Farbe des $Co(acac)_2$ wieder durch die Bildung von schwarzblauem Nitrosylkomplex 1 überdeckt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Literaturangaben [30]. Eine thermoanalytische Untersuchung von 1 unter N_2-Atmosphäre zeigt die endotherme Abspaltung von NO oberhalb von 120°C.

Die Komplexe $Co(dmgH)_2(NO_2)$, 2 und $Co(dpgH)_2(NO)$ spalten erst bei höheren Temperaturen (über 150°C) NO ab. Hinweise auf einen reversiblen Verlauf der NO-Abspaltung wurden bei diesen Verbindungen nicht gefunden. Weitere gasförmige Produkte außer NO wurden bei der thermischen Zersetzung unserer Nitrosylkomplexe nicht in detektierbarer Menge beobachtet.

7.2. Zersetzung von Nitrokomplexen mit Aquo-Liganden in trans-Position

Die Verbindungen $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$, 6 und $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ (erhalten aus 8 durch Trocknen am Vakuum) wurden einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen: Abgesehen von einem geringen Gewichtsverlust von 1 % im Falle von 6, der vermutlich mit der Abgabe von Lösungsmittelresten erklärt werden kann, lassen sich beide Thermoanalysen so interpretieren, daß zunächst Wasser und bei etwas höheren Temperaturen NO_2 abgespalten wird.

Man erhält für die beiden Verbindungen folgenden Kurvenverlauf:

a) $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$

Massenverlust aus TG [%]	mögliche Interpretation (theoret. Massenverlust [%])	Maxima in DTG [°C]
1	-Lösungsmittelreste ?	89
5	$-H_2O$ (6)	149
12	$-NO_2$ (14)	172

b) $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$

Massenverlust aus TG [%]	mögliche Interpretation (theoret. Massenverlust [%])	Maxima in DTG [°C]
6	$-H_2O$ (5)	118
14	$-NO_2$ (13)	173

7.3. Zersetzung von $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$

In $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$, 13 liegt Stickstoff im NO_2-Liganden in der Oxidationsstufe +IV und im NH_3-Liganden in der Oxidationsstufe -III vor.

Beim langsamen Erhitzen von 13 in einem zuvor evakuierten Schlenkrohr beobachtet man zunächst eine allmähliche und dann bei 190°C eine fast explosionsartige Gasentwicklung. Nach dem Abkühlen der Probe kondensiert Wasser an den Gefäßwandungen. Das Gas im Schlenkrohr ist nahezu farblos, d.h. der Gehalt an braunem NO_2 muß gering sein.

Das analysierte Gasgemisch wies bei verschiedenen Durchgängen der Zersetzungsreaktion folgende Zusammensetzung auf: N_2 überwiegt mit einem Gehalt von ca. 60 %. Ungefähr 15 % der eindosierten Gasmenge entfallen auf Wasserdampf. Außerdem konnte Ammoniak in der Größenordnung von 10 % und geringe Mengen von NO, von NO_2 und einer nicht identifizierten Substanz, möglicherweise N_2O, nachgewiesen werden. Beträchtliche Schwankungen und Unsicherheiten der einzelnen Analysenwerte kommen dadurch zustande, daß ein Teil des Wasserdampfes im Probenraum kondensiert und nicht auf die Trennsäule gelangt; der tatsächliche Gehalt an Wasserdampf im Gasraum unmittelbar nach der Zersetzungsreaktion liegt sicher höher. Hinzu kommt, daß mit Dis- oder Symproportionierungsreaktionen der Stickoxide während des Trennvorganges auf der Säule zu rechnen ist [9]. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen aber, daß der größte Teil des koordinierten NO_2 mit NH_3 unter Bildung von N_2 und H_2O symproportioniert.

D. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Die dargestellten Verbindungen stellen sehr unterschiedliche Anforderungen an die Arbeitstechnik. Die Vorstufe $Co(acac)_2$ (siehe D. 2.1., unten) ist sehr hygroskopisch. Die NO-Komplexe $\underline{1}$ bis $\underline{4}$ und insbesondere deren Lösungen sind sauerstoffempfindlich. Diese Verbindungen wurden daher unter Schutzgas in Glasschliffgeräten gehandhabt, die zuvor am Vakuum getrocknet wurden. Der als Schutzgas eingesetzte Zweiringstickstoff wurde über P_2O_5/-Kieselgel (SICAPENT der Fa. MERCK) und BTS-Katalysator der Fa. BASF gereinigt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter N_2 destilliert.

Beim eingesetzten Acetylaceton erfolgte die Reinigung über eine Vakuumdestillation, bei den Liganden $dmgH_2$ und oxinH durch Umkristallisieren. Reines NO-Gas konnte durch Auftropfen halbkonzentrierter H_2SO_4 auf $NaNO_2$ mit nachgeschalteten KOH und $CaCl_2$/-P_2O_5-Säulen erhalten werden [88]. Als Lösungsmittel für die Oxidation der NO-Komplexe diente Aceton ohne vorherige Trocknung; der Wassergehalt wurde gaschromatographisch zu 0,3 % bestimmt.

Um auch definierte Mengen luft- oder feuchtigkeitsempfindlicher Produkte zur Weiterreaktion oder für analytische Zwecke einsetzen zu können, wurden diese Verbindungen unter N_2 in Ampullen portioniert.

2. Darstellung der NO-Komplexe

2.1. Die Zwischenstufe $Co(acac)_2(NO)$, $\underline{1}$

Die Verbindung $\underline{1}$ wurde über die Synthese von $Co(acac)_2(H_2O)_2$ und die Reaktion des daraus erhaltenen wasserfreien $Co(acac)_2$ mit NO-Gas dargestellt.
Kristallines Produkt wurde nach Literaturangaben [30] in CH_2Cl_2 dargestellt und durch Zugabe von Petrolether ausgefällt.

Pulverförmiges Produkt für weitere Umsetzungen wurde durch direkte Reaktion von wasserfreiem $Co(acac)_2$ mit NO-Gas erhalten.

2.2. $\underline{Co(dmgH)_2(NO)}$, 2

In einem 250 ml Rundkolben werden 0,885 g $dmgH_2$ (7,63 mmol) in 75 ml Toluol vorgelegt. Im N_2-Strom gibt man 1,095 g $Co(acac)_2(NO)$ (3,81 mmol) zu der Suspension und rührt bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß 2 h lang. Man filtriert unter Schutzgas durch eine G3-Fritte, und zum klaren Filtrat gibt man 250 ml Petrolether 60/90. Beim Abkühlen der Lösung auf zunächst 5^oC, dann -30^oC erhält man 2 in Form schwarzer, quaderförmiger Kristalle, die auf der Gefäßwand aufwachsen. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die Kristalle mit wenig kaltem Petrolether gewaschen und am Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 770 mg (2,41 mmol), entsprechend 63 % d.Th.

Analysen: für $CoC_8H_{14}N_5O_5$ (319,2)

	C	H	N	
ber.	30,10	4,42	21,94	%
gef.	30,18	4,62	22,31	%

2.3. $\underline{Co(dpgH)_2(NO)}$ und $\underline{Co(dpgH)_2NO \cdot 2}$ Toluol, 3

Die Darstellung erfolgt aus $dpgH_2$ und $Co(acac)_2(NO)$, ganz analog der Darstellung von 2. Allerdings werden wesentlich längere Reaktionszeiten (24 h) benötigt; vermutlich erfordert der Übergang des freien, in transoider Konformation vorliegenden $dpgH_2$-Liganden in die zur Koordination geeignete cisoide Anordnung eine erheblich höhere Aktivierungsenergie, als das beim $dmgH_2$ der Fall ist [89]. Typische Ausbeuten liegen bei 40 % des theoretischen Wertes, bezogen auf isoliertes kristallines Material, 3. Beim Trocknen am Vakuum entsteht das lösungsmittelfreie $Co(dpgH)_2(NO)$.

Analysen: (am Vakuum getrocknetes, lösungsmittelfreies Produkt)
für $CoC_{28}H_{22}N_5O_5$ (567,5)

	C	H	N	
ber.	59,27	3,91	12,34	(%)
gef.	59,16	3,99	11,87	(%)

Die Ausbeute kann durch weiteres Abkühlen der Mutterlauge auf -78°C oder durch Einengen erhöht werden; das dabei erhaltene Produkt ist aber von geringerer Reinheit und nicht immer kristallin.

2.4. $Co(oxin)_2(NO)$, 4 und das Nebenprodukt $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol, 5

0,558 8-Hydroxychinolin (3,85 mmol) werden in 20 ml Toluol in einem Rundkolben vorgelegt. Unter Eiskühlung und Rühren tropft man eine Lösung von 0,551 g $Co(acac)_2(NO)$ (1,92 mmol) in 20 ml Toluol zu. Nach beendigter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 3 h, filtriert und kühlt das klare Filtrat langsam ab. Bei 5°C fällt ein Teil des Produktes 4 als feines Pulver aus.

Analysen: für $CoC_{18}H_{12}N_3O_3$ (377,3)

	C	H	N	
ber.	57,31	3,21	11,14	(%)
gef.	58,42	3,13	10,50	(%)

Man trennt das Pulver durch Filtration ab und das Filtrat wird weiter abgekühlt. Dieses Vorgehen wird mehrfach wiederholt. In allen weiteren Fraktionen bilden sich, teilweise erst nach Wochen, schwarzes Pulver bzw. mikrokristallines Material, dessen IR-Spektrum mit dem von 4 identisch ist, sowie rote Kristalle der Verbindung 5.

3. Darstellung der Oxidationsprodukte

3.1. $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$, 6

1,11 g $Co(acac)_2(NO)$ (3,86 mmol) werden in 25 ml Aceton gelöst. Man leitet 2 h lang Luft durch die Lösung, filtriert und zieht das Lösungsmittel des klaren, dunklen Filtrats ab. Die Umsetzung ist nahezu vollständig.
Bei dieser Darstellungsmethode erhält man kein kristallines Produkt, und die entstandene Verbindung ist nicht ganz rein.

Analysen: (pulverförmiges Produkt)

	für $CoC_{10}H_{16}NO_7$ (321,2)			
	C	H	N	
ber.	37,40	5,02	4,36	(%)
gef.	39,22	5,68	4,10	(%)

Zur Darstellung des reinen Produktes und der Einkristalle löst man 0,20 g kristallines $Co(acac)_2(NO)$ (0,70 mmol) in 30 ml Aceton (siehe D. 1, Seite 95) und läßt das Lösungsmittel im offenen Gefäß fast vollständig abdampfen. Bei beginnender Kristallisation wird das Gefäß verschlossen und langsam abgekühlt. Man erhält schwarze Kristalle von 6.

Analysen: (kristallines Produkt)

	für $CoC_{10}H_{16}NO_7$ (321,2)			
	C	H	N	
ber.	37,40	5,02	4,36	(%)
gef.	37,42	5,04	4,29	(%)

3.2. $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$, 7

1,11 g $Co(acac)_2$ (4,3 mmol) werden in 50 ml absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Man leitet bei Raumtemperatur 45 min lang trockenes NO--Gas durch die Lösung und bricht die Reaktion dann ab, indem man auf 300 ml Petrolether gießt. Die Lösung wird unter Luftzutritt (!) auf -30°C abgekühlt, nach einigen Tagen kristallisiert 7 aus.

Analysen: für $Co_5C_{40}H_{58}N_2O_{22}$ (1213,6)

	C	H	N	
ber.	39,59	4,82	2,31	(%)
gef.	41,53	5,65	2,23	(%)

Die Reaktion ist schlecht reproduzierbar, in einigen Ansätzen wurden Produkte mit sehr ähnlichen Analysenwerten und fast identischem IR-Spektrum, aber offensichtlich größeren Gitterkonstanten (Guinieraufnahmen) erhalten.

3.3. $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ und die kristallinen Produkte 8 und 9

0,822 g $Co(dmgH)_2(NO)$, 2 (2,58 mmol) werden in 80 ml Aceton (ungetrocknet, Wassergehalt ca. 0,3 %, siehe D. 1., Seite 95) in einem Erlenmeyerkolben aufgelöst und an der Luft stehengelassen. In langsamer, diffusionskontrollierter Reaktion entstehen goldglänzende Kristalle, die nach einigen Stunden abgenutscht und mit kaltem Aceton gewaschen werden.
Ausbeute: 0,714 g (1,87 mmol), entsprechend 72 % d.Th. (bezogen auf die lösungsmittelfreie Substanz).

Analysen: (lösungsmittelfreies Produkt)

für $CoC_8H_{16}N_5O_7$ (353,20)

	C	H	N	
ber.	27,21	4,57	19,83	(%)
gef.	27,55	4,80	22,22	(%)

Die durch Oxidation von 2 mit Luft erhaltenen Kristalle sind teilweise zur Strukturbestimmung auf dem Einkristalldiffraktometer geeignet. Dafür vorgesehene Kristalle werden nicht am Vakuum getrocknet, da die Verbindung zunächst als $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)\cdot$Aceton, 8 auskristallisiert. Bei Atmosphärendruck wird das Lösungsmittel nur langsam über Wochen hinweg abgegeben.

Kristallines Material der Verbindung 9, $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ ·Dioxan, gewinnt man in analoger Weise durch Auflösen von 2 in Dioxan und Oxidation mit Luft.

3.4. $Co(dpgH)_2(NO_2)(H_2O)$, 10

Man löst 0,260 g $Co(dpgH)_2(NO)$ (0,46 mmol) in 20 ml Aceton und läßt an der Luft stehen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt 10 als mikrokristallines, braunes Pulver zurück.

Analysen: für $CoC_{28}H_{24}N_5O_7$ (601.48)

	C	H	N	
ber.	55,91	4,02	11,64	(%)
gef.	57,05	4,12	10,78	(%)

Kristallisationsversuche aus zahlreichen Lösungsmitteln führten nur zu Pulvern oder Büscheln winziger, stark verwachsener Kriställchen.

3.5. $Co(oxin)_3\cdot H_2O$, 11

50 mg $Co(oxin)_2(NO)$-Pulver werden in 10 ml Aceton aufgelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein uneinheitlicher Rückstand. Aus ihm gewinnt man in geringer Menge kristallines $Co(oxin)_3$: Der Rückstand wird mit Petrolether 60/90 aufgenommen. Man filtriert vom unlöslichen Anteil ab und läßt die Lösung bei Raumtemperatur stehen. Nach einigen Tagen bilden sich

millimetergroße Kristalle von $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$.

Analysen: für $CoC_{27}H_{20}N_3O_4$ (509,42)

	C	H	N	
ber.	63,66	3,96	8,25	(%)
gef.	63,29	4,29	7,82	(%)

4. Darstellung der Nitrokomplexe mit transständigen basischen Liganden

4.1. $Co(acac)_2(NO_2)(NH_3)$, 12 und $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$, 13

Die Darstellung der beiden Komplexe geschieht in gleicher Weise: In einem trockenen Rundkolben werden ca. 0,5 g des umzusetzenden Aquo-Komplexes 6 oder 8 vorgelegt. Mit einem Aceton/Trockeneis-Bad wird der Kolben von außen gekühlt, und im Verlauf einer Stunde kondensiert man unter Rühren 20-30 ml NH_3 ein. Dabei entsteht eine orange gefärbte Lösung. Nach dem Einkondensieren rührt man noch eine halbe Stunde in NH_3, dann läßt man den Ammoniak im langsamen N_2-Strom abdampfen. Man erhält die Ammin-Komplexe 12 bzw. 13 in quantitativer Ausbeute als gelb bzw. orange gefärbte, luftstabile Pulver. Aus MeOH kann zur weiteren Reinigung umgefällt werden, dabei erhält man mikrokristallines Material.

Analysen:

a) $Co(acac)_2(NO_2)(NH_3)$, 12
für $CoC_{10}H_{17}N_2O_6$ (320,20)

	C	H	N	
ber.	37,51	5,35	8,75	(%)
gef.	36,09	6,13	9,11	(%)

b) $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$, 13

für $CoC_8H_{17}N_6O_6$ (352,21)

	C	H	N	
ber.	27,28	4,87	23,86	(%)
ger.	28,17	5,30	23,30	(%)

Kristalle von 13 werden erhalten, indem man 25 %-iges wäßriges Ammoniak mit einer Lösung von $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ in EtOH überschichtet. Im Grenzbereich der Lösungen bilden sich einzelne rote Kristalle.

4.2. $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$ und das kristalline $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy) \cdot 2\ CH_2Cl_2 \cdot 0{,}5\ EtOH$, 14

228 mg $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ (0,65 mmol) werden in 25 ml absolutem MeOH gelöst. Man gibt 53 mg 4,4'-Bipyridin (0,32 mmol) zu und kocht 2 h am Rückfluß. Die Reaktionsmischung hellt sich auf, ein gelber Niederschlag fällt aus. Er wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 156 mg (0,19 mmol), entsprechend 59 % d.Th., bezogen auf lösungsmittelfreie Substanz.

Analysen: für $Co_2C_{26}H_{36}N_{12}O_{12}$ (826,55)

	C	H	N	
ber.	37,78	4,39	20,34	(%)
gef.	37,33	4,48	20,00	(%)

Kristallines Produkt 14 erhält man durch vorsichtiges Überschichten einer Methylenchloridlösung von $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$ mit Ethanol. An der Grenzschicht zwischen den beiden Flüssigkeiten entstehen goldglänzende Stäbchen, die aufgrund ihres Lösungsmittelgehaltes nur in der Mutterlauge beständig sind und an der Luft augenblicklich ihre Transparenz verlieren.

4.3. $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$ und $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton, 15

0,136 g $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ (0,39 mmol) werden in einem Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler in 25 ml trockenem Aceton zum Rückfluß erhitzt. Man tropft unter Rühren 0,101 g PPh_3 (0,39 mmol) in 15 ml Aceton zu und kocht 4 h am Rückfluß. Man kühlt langsam bis -30°C ab, filtriert den orangegelben Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Aceton und trocknet am Vakuum.

Ausbeute: 0,151 g $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$ (0,25 mmol), entsprechend 66 % d.Th.

Das kristalline Produkt $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)\cdot$Aceton, 15, erhält man durch Überschichten einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$ in Aceton mit der doppelten Menge n-Hexan.

5. Analysenmethoden

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einem ELEMENTAL ANALYZER Modell 1104 der Fa. CARLO ERBA.

6. Physikalisch-chemische Untersuchungen

6.1. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} diente ein Gitterspektralphotometer Modell 597 der Fa. PERKIN-ELMER. Die FIR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 114c der Fa. BRUKER registriert.

Die Proben wurden mit KBr (IR-Bereich) bzw. Polyethylen (FIR-Bereich) verrieben und zu Tabletten gepreßt.

6.2. Röntgenographische Untersuchungen

6.2.1. Untersuchungen an Pulvern

Die Pulveraufnahmen wurden mit einer Guinier-Kamera Modell FR 552 der Fa. ENRAF-NONIUS oder mit einem Zählrohrdiffraktometer der Fa. PHILIPS mit CuK_α-Strahlung (Quarzmonochromator) angefertigt.

Für die Guinieraufnahmen wurden die Substanzen auf Tesafilm aufgebracht. Die Zählrohrproben wurden mit Klebstoff vermischt und auf Glasplättchen aufgetragen.

Die Pulveraufnahmen wurden zur Synthesekontrolle bekannter und zur Bestimmung der Metrik neuer Verbindungen eingesetzt. Zur Indizierung der Reflexe wurde die Methode von P.M. de Wolff angewandt [90].

6.2.2. Untersuchungen an Einkristallen

Die Kristalle wurden – nach Möglichkeit parallel zu ihrer längsten Achse – auf Glasfäden geklebt oder in Markröhrchen eingeschweißt. Für Kühlmessungen an empfindlichen Substanzen auf dem Diffraktometer wurden die Kristalle mit Vakuumfett VOLTALEF am Glasfaden befestigt; das Fett wird bei tiefen Temperaturen hinreichend starr.
Die Einkristallaufnahmen [91] erfolgten mit Buerger-Präzessionskameras der Firmen HUBER, STOE und ENRAF-NONIUS. Filmaufnahmen wurden angefertigt, um Aussagen über die ungefähre Metrik, die Laue-Symmetrie und die Auslöschungsregeln machen zu können.

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. ENRAF-NONIUS mit Graphitmonochromator. Die verwendete Strahlungsquelle, die Meßtemperatur und weitere Parameter der Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengestellt. Die Gitterkonstanten wurden auf der Grundlage von 25 genau vermessenen Reflexen bei hohen Beugungswinkeln verfeinert. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω - Θ oder ω - scan in einem der kristalltypischen

Reflexbreite angepaßten $\Delta\omega$-Bereich [92]. Nur die in Abhängigkeit vom Bravais-Typ integral ausgelöschten Reflexe wurden von der Datensammlung ausgenommen; zonale und seriale Auslöschungen wurden zur Kontrolle des Auslöschungssymbols mitregistriert. Im Laufe der Datensammlung wurden regelmäßige Intensitäts- und Lagekontrollen an Reflexen aus unterschiedlichen Bereichen des reziproken Gitters durchgeführt. Nach der Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde über die symmetrieverknüpften Bereiche der Ewald-Kugel gemittelt; für die empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [93] wurde auf den ungemittelten Datensatz zurückgegriffen. Alle Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden mit einem Faktor $w = \frac{1}{\sigma(F)^2}$ gewichtet. Bei der abschließenden Verfeinerung wurden die in Differenzfouriersynthesen gefundenen oder berechneten Wasserstoffatome in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Außerdem wurde eine Korrektur bezüglich der sekundären Extinktion an den berechneten Strukturfaktoren F_{calc} vorgenommen [94].

6.3. Thermoanalytische Untersuchungen

Die Thermoanalysen wurden mit einem Simultan-Thermoanalysegerät Modell STA 409 der Fa. NETZSCH im N_2-Strom durchgeführt. Als Tiegelmaterial diente Korund, die Heizrate betrug $5^{o}C$/min.

6.4. Magnetische Messungen

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einer Magnetwaage BINDER E 10 D1 der Fa. BRUKER im Temperaturbereich von $-170^{o}C$ bis $20^{o}C$ nach der Gouy-Methode vorgenommen [95, 96].

Die Substanzen wurden — im Falle der luftempfindlichen NO-Komplexe im N_2-Strom — verrieben und in allen Fällen unter Vakuum in geeichte Glasröhrchen abgefüllt, um paramagnetischen Sauerstoff als Störfaktor auszuschließen.

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der Formel:

$$\chi_{mol} = \frac{2 \cdot h \cdot MG}{m \cdot H'^{2}_{max}} \left(\frac{\Delta m - \Delta m_{Rö}}{K} \right)$$

mit χ_{mol} .... Molsuszeptibilität

h .... Füllhöhe des Röhrchens

MG .... Molmasse der Probensubstanz

m .... eingewogene Probenmasse

H'^{2}_{max} .... magnetische Feldstärke

K .... Feldstärkenfaktor

Δm .... scheinbare Massendifferenz

$\Delta m_{Rö}$ .... Röhrchenkorrektur

Über die bei drei verschiedenen Feldstärken bestimmten Suszeptibilitätswerte wurde gemittelt, da keine signifikante Feldstärkenabhängigkeit gefunden wurde.

6.5. XPS-Messungen

Die Aufnahme der Photoelektronenspektren erfolgte mit der Brisbane Surface Analysis Facility an einem ESCA / SAM-System Modell 550 der Fa. PHYSICAL ELECTRONICS INDUSTRIES unter Verwendung von MgK_{α}- oder AlK_{α}-Strahlung. Zur Kalibrierung diente die C_{1s}-Linie (284,9 eV). Die Fehlerbreite betrug ca. 0,2 eV.

6.6. Elektronenspektren

Die UV/vis-Spektren im Bereich von 280 - 800 nm wurden mit einem Diode Array Spectrometer HP 8451 A der Fa. HEWLETT-PACKARD aufgenommen.

Die Genauigkeit der angegebenen Wellenlängen beträgt $\lambda = \pm 2$ nm.

Die Substanzen wurden eingewogen und unter N_2 in Toluol gelöst. Als Referenz diente das reine Lösungsmittel. Die Extinktionskoeffizienten wurden nach der Formel

$$\varepsilon = \frac{E}{c\ x}$$

berechnet; dabei ist

ε .... Extinktionskoeffizient

E .... gemessene Extinktion

c .... Konzentration der Substanz

x .... Küvettendicke [cm]

6.7. NMR-Messungen

Das Kernresonanzspektrum des $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$ wurde auf einem Gerät WP 80 der Fa. BRUKER mit Tetramethylsilan als internen Standard aufgenommen. Übersichtsspektren zur Synthesekontrolle verschiedener Substanzen wurden auf einem Spektrometer EM 360 der Fa. VARIAN registriert.

6.8. Gaschromatographische Untersuchungen

Die Untersuchung der bei den thermischen Zersetzungen entstandenen Gase erfolgte auf einem Gaschromatographen Fractovap 4300 der Fa. CARLO ERBA mit LT-Programmer Mod. 410 und HWD Control Panel Mod. 430.

Komplizierte Gasmischungen, wie sie bei der thermischen Zersetzung von $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$ entstehen, bereiten beträchtliche Trennprobleme [97]. Die Auftrennung von Stickoxiden, N_2, NH_3 und H_2O gelang am besten durch zwei getrennte Analysen des Gasgemisches. Auf einer Chromosorbsäule 80/100 mesh konnten bei 145°C NH_3, H_2O und NO_2 von den bei diesen Bedingungen nicht aufgetrennten Gasen N_2 und NO separiert werden. Die N_2/NO-Trennung

gelang bei Temperaturen zwischen 20 und -50°C auf einer Porapak T-Säule. Dazu wurde der Ofenraum mit Trockeneis auf die gewünschte Temperatur abgekühlt.

Als Trägergas diente Helium. Die zu analysierenden Gase wurden über He-gespülte Zuleitungen und eine Dosierschleife direkt auf die Säule gebracht.

7. Verwendete Rechenprogramme

Die Strukturbestimmung mit dem Programmpaket SDP [98] erfolgten auf Rechnern des Typs PDP 11/60 und MicroVAX II der Fa. DEC.

In einzelnen Fällen wurde auch auf der VAX 11/750 des Zentrums für Datenverarbeitung gerechnet.

Die ORTEP-Darstellungen [99] wurden auf Plottern Mod. 2647 A bzw. ColorPro der Fa. HEWLETT-PACKARD gezeichnet.

Die Auswertung der Guinieraufnahmen (Nullpunktskorrektur, Filmschrumpfungsfaktor) erfolgte mit dem Programm GUINIER (FORTRAN--Version des ALGOL-Programms von K.Krogmann, Karlsruhe 1967).

Die Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen wurden mit Hilfe des Programms GIVER verfeinert (FORTRAN-Version des ALGOL-Programms von K.Krogmann, Karlsruhe 1967).

8. Hinterlegungsadressen für die F_o-F_c-Listen und weitere Tabellen

Zusätzlich zu den Tabellen in Teil C. können folgende weitere Tabellen angefordert werden:

- Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome
- Ortsparameter sämtlicher Atome
- alle interatomaren Abstände
- Listen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren.

Den F_o-F_c-Listen liegen die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach Cromer und Mann [100] zugrunde.

Unter der Adresse

Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik
7514 Eggenstein-Leopoldshafen

wurden diese Tabellen für die Strukturen von 1, 6 und 7 unter der Nummer

CSD 52396

und für die Strukturen von 2, 3, 8, 9, 13, 14 und 15 unter der Nummer

CSD 52730

hinterlegt.

Entsprechende Tabellen für die Strukturen von 5 und 8 können angefordert werden bei Professor Dr. J.Strähle

Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen

E. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Nitrosyl- und Nitrokomplexe des Cobalts dargestellt und im Hinblick auf ihre Struktur, ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Verhalten bei der thermischen Zersetzung untersucht.

Die Kristallstrukturen der aus $Co(acac)_2(NO)$ erhaltenen luftempfindlichen Verbindungen $Co(dmgH)_2(NO)$ ($P2_12_12_1$, a = 1048,3(4) pm, b = 1536,7(5) pm, c = 2327(3) pm, Z = 12) und $Co(dpgH)_2(NO)$ ·2 Toluol ($P\bar{1}$, a = 1156,3(6) pm, b = 1179,2(2) pm, c = 1382,1(5) pm, $\alpha = 92,01(2)^o$, $\beta = 91,49(4)^o$, $\gamma = 100,06(3)^o$, Z = 2) wurden bestimmt. Die mononuklearen, tetragonal-pyramidal gebauten Komplexe enthalten gewinkelte M-N-O-Gruppen an der Pyramidenspitze. Die Wasserstoffbrücken zwischen den basalen Chelatliganden sind asymmetrisch. XPS-, IR- und UV-Daten sowie der gefundene Diamagnetismus erweisen beide Verbindungen als Co(III)-low-spin--Komplexe mit koordiniertem NO^--Liganden.

Es konnte gezeigt werden, daß die Nitrosylkomplexe $Co(acac)_2(NO)$, $Co(dmgH)_2(NO)$ und $Co(dpgH)_2(NO)$ von Luftsauerstoff zu Nitrokomplexen oxidiert werden. Die Kristallstrukturen der Nitrokomplexe $Co(acac)_2(NO_2)(H_2O)$ ($P2_1/n$, a = 704,9(9) pm, b = 1314,2(7) pm, c = 1451,3(7) pm, $\beta = 97,93(2)^o$, Z = 4), $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ ·Aceton ($P2_1/m$, a = 766,9(3) pm, b = 882,8(8) pm, c = 1386,7(6) pm, $\beta = 104,41(3)^o$, Z = 2) und des isotypen $Co(dmgH)_2(NO_2)(H_2O)$ ·Dioxan ($P2_1/m$, a = 757,9(2) pm, b = 885,9(3) pm, c = 1402,7(6) pm, $\beta = 98,67(3)^o$, Z = 2) wurden aufgeklärt. In diesen Komplexen ist das Cobaltatom verzerrt oktaedrisch koordiniert; Aquo- und Nitro-Ligand nehmen trans-Position ein.

Die H_2O-Liganden können unter Erhalt der $Co\text{-}NO_2$-Gruppierung durch Basen substituiert werden. Von der Verbindung $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$ (R3, a = 1716,9(9) pm, c = 1310,0(7) pm, Z = 9), vom dimeren $[Co(dmgH)_2(NO_2)]_2(bipy)$·2 CH_2Cl_2·0,5 EtOH ($P2_1/n$, a = 1613,6(3) pm, b = 1510,9(2) pm, c = 1767,3(8) pm, $\beta = 91,69(3)^o$, Z = 4) und von $Co(dmgH)_2(NO_2)(PPh_3)$·Aceton ($P2_1/c$, a = 1997,5(6) pm, b = 1083,2(3) pm, C = 1610,7(6) pm, $\beta = 118,63(3)^o$, Z = 4) wurden Einkristall-Strukturuntersuchungen durchgeführt.

Aus einem Vergleich der Strukturen geht hervor, daß sowohl für die Nitrosyl- als auch für die Nitrogruppe unterschiedliche Orientierungen in bezug auf die Chelatliganden verwirklicht werden. Auch Rotationsfehlordnung der NO_2-Gruppe wurde beobachtet.

Von der Verbindung $Co(acac)_2(NO)$ kann auch das Oxidationsprodukt $Co_5(acac)_8(\mu_3\text{-}OH)_2(NO_2)_2$ (P2/n, a = 2227(1) pm, b = 1128,9(7) pm, c = 2293(2) pm, β = 104,79(3)°, Z = 4) erhalten werden. In dieser Verbindung liegen fünfkernige Komplexe aus zwei über eine gemeinsame Ecke verbundenen, jeweils μ_3-Hydroxo-überbrückten Co_3-Dreiecken vor. Die NO_2-Gruppe wirkt als N,O-gebundener Brückenligand zwischen einem Co(II)- und einem Co(III)-Ion.

Beim Versuch, $Co(oxin)_2(NO)$ und $Co(oxin)_2(NO_2)(H_2O)$ kristallin darzustellen, entstanden die Verbindungen $Co_2(acac)(oxin)_5 \cdot 3$ Toluol ($P\bar{1}$, a = 1664,2(9) pm, b = 1453,7(2) pm, c = 1466(1) pm, α = 86,63(8)°, β = 106,92(5)°, γ = 115,89(7)°, Z = 2) mit diskreten $Co(acac)(oxin)_2$- und $Co(oxin)_3$-Komplexen in der Kristallstruktur sowie $Co(oxin)_3 \cdot H_2O$ ($P2_1/n$, a = 1092,4(4) pm, b = 1306,4(6) pm, c = 1672,1(9) pm, β = 97,37(4)°, Z = 4). Bei dem in beiden Strukturen enthaltenen $Co(oxin)_3$-Komplex handelt es sich um das Isomer mit meridionaler Anordnung der N- und O-Atome im Koordinationspolyeder.

Bei der thermischen Zersetzung der Nitrosylkomplexe wird NO freigesetzt; nur im Falle der bekannten Verbindung $Co(acac)_2(NO)$ ist die Abspaltung reversibel. Die Nitro-Aquo-Komplexe geben nacheinander Wasser und NO_2 ab. Die Zersetzung des Komplexes $Co(dmgH)_2(NO_2)(NH_3)$ liefert unter Symproportionierung von NO_2 mit NH_3 vorwiegend N_2 und H_2O als flüchtige Verbindungen.

F. LITERATURVERZEICHNIS

[1] K.K. Pandey, Coord.Chem.Rev. 51, 69 (1983)

[2] E. Koberstein, Chemie in unserer Zeit 18, 37 (1984)

[3] W.R. Moser, in: The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxide Hrsgb: R.L. Klimisch u. J.G. Larson, Plenum Press, New York (1975)

[4] E. Briner, J. Boner u. A. Rothen, J.Chim.Phys. 23, 788 (1926)

[5] M. Shelef, K. Otto u. H. Gandhi, Atmospheric Environment 3, 107 (1969)

[6] M. Shelef u. J.T. Kummer, Chem.Eng.Prog. Sympos.Ser. 67, (1971)

[7] E.G. Schlosser, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim (1972)

[8] G. Ertl, Nachr.Chem.Techn.Lab. 31, 178 (1983)

[9] A. Amirnazmi, J.E. Benson u. M. Boudart, J.catal. 30, 55 (1973)

[10] R.G. Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85, 3533 (1963)

[11] K. Dehnicke u. H. Prinz, Chemiker-Ztg. 107, 247 (1983)

[12] F. Bottomley, S.G. Clarkson u. S.-B. Tong, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 2344 (1974)

[13] N.V. Sidgwick u. R.W. Bailey, Proc.R.Soc. London, Ser. A 144, 521 (1934)

[14] L.O. Brockway u. J.S. Anderson, Trans.Faraday Soc. 33, 1233 (1937)

[15] B.A. Frenz, J.H. Enemark u. J.A. Ibers, Inorg.Chem. 8, 1288 (1969)

[16] F.A. Cotton u. G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4.Aufl., John Wiley & Sons, New York (1980)

[17] R.D. Feltham u. J.H. Enemark, Top.Inorg.Organomet. Stereochem. 12, 155 (1981)

[18] J.E. Huheey, Chimica Inorganica, Piccin Editore, Padova (1976)

[19] D.J. Hodgsen et al., J.Am.Chem.Soc. 90, 4486 (1968)

[20] R.C. Elder, Inorg.Chem. 13, 1037 (1974)

[21] J. Norton, J.P. Collman, G. Dolcetti u. W.T. Robinson, Inorg.Chem. 11, 382 (1972)

[22] G. D'Alfonso et al., J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1327 (1984)
[23] L.E. Orgel, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 137 (1956)
[24] J. Chatt, L.A. Duncanson u. L.M. Venanzi, J.Chem.Soc. 4456 (1955)
[25] D.L. Weaver, Inorg.Chem. 9, 2760 (1970)
[26] C.S. Pratt, B.A. Coyle u. J.A. Ibers, J.Chem.Soc. A,2146 (1971)
[27] M. Becke-Goehring u. H. Hoffmann, Komplexchemie, Springer--Verlag, Berlin (1970)
[28] D.A. House, V. McKee u. P.J. Steel, Inorg.Chem. 25, 4884 (1986)
[29] D.M.L. Goodgame u. M.A. Hitchman, Inorg.Chem. 4, 721 (1965)
[30] R. Nast u. H. Bier, Chem.Ber. 92, 1858 (1959)
[31] U. Englert u. J. Strähle, Z.Naturforsch. 42b, 959 (1987)
[32] U. Englert, Diplomarbeit, Tübingen (1985)
[33] M. Tamaki, I. Masuda u. K. Shinra, Bull.Chem.Soc. Japan 45, 171 (1972)
[34] R. Bling u. D. Hadzi, J.Chem.Soc. 4536 (1958)
[35] A. Bigotto et al., Spectrochim. Acta 26A, 1939 (1970)
[36] W. Haberditzl, Magnetochemie, Akademie-Verlag Berlin (1968)
[37] P. Main, Programm MULTAN (1982)
[38] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg (1966)
[39] M.J. Buerger, Kristallographie, Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1977)
[40] C.J.E. Kempster u. H. Lipson, Acta Cryst. B28, 3647 (1972)
[41] R. Hoffmann et al., Inorg.Chem. 13, 2666 (1974)
[42] D.M.P. Mingos, W.T. Robinson u. J.A. Ibers, Inorg.Chem. 10, 1043 (1971)
[43] J. Korvenranta u. H. Saarinen, Finn.Chem.Lett. 6, 203 (1978)
[44] B.T.M. Willis u. A.W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press, Cambridge (1975)
[45] J.H. Enemark et al., Inorg.Chem. 15, 2889 (1976)
[46] F. Kober, Grundlagen der Komplexchemie, Verlage Salle--Sauerländer, Frankfurt-Aarau (1979)
[47] W. Beck u. K. Lottes, Z.anorg.alle.Chem. 335, 258 (1965)
[48] B.F.G. Johnson u. J.A. McCleverty, Progr.Inorg.Chem. 7, 277 (1966)

[49] R.M. Badger, J.chem.Physics 2, 128 (1934)
[50] Y. Hase, Monatshefte Chem. 116, 1305 (1985)
[51] N.G. Connelly, Inorg.Chim. Acta Rev. 6, 47 (1972)
[52] M. Herberhold u. H. Kratzer, Z.Naturforsch. 32b, 1263 (1977)
[53] K. Burger, H. Ebel, M. Ebel u. CS. Varhelyi, Inorganica Chimica Acta 88, L11 (1984)
[54] P Healy, persönliche Mitteilung
[55] F. Basolo u. R.G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution, John Wiley & Sons, New York (1958)
[56] H.L. Schläfer u. G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1967)
[57] J. Mason, Chem.Rev. 81, 205 (1981)
[58] J.H. Enemark u. R.D. Feltham, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 718 (1972)
[59] A. Earnshaw, P.C. Hewlett u. L.F. Larkworthy, J.Chem.Soc., 4718 (1965)
[60] K.J. Haller u. J.H. Enemark, Acta Cryst. B34, 102 (1978)
[61] L.F. Larkworthy u. J. Mason, Inorg.Chem. 23, 3629 (1984)
[62] C.G. Pierpont u. R. Eisenberg, J.Am.Chem.Soc. 93, 4905 (1971)
[63] I.M. Rae, Chem.Commun., 1245 (1967)
[64] L.F. Dahl u. C. Ting-Wah Chu, Inorg.Chem. 16, 3245 (1977)
[65] J.H. Enemark u. R.D. Feltham, Coord.Chem.Rev. 13, 339 (1974)
[66] H. Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 298, 51 (1959)
[67] J.R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York (1971)
[68] D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Pub., London (1967)
[69] E.E. Mercer, W.A. McAllister u. J.R. Durig, Inorg.Chem. 6, 1816 (1967)
[70] J.R. Durig et al., Spectrochim. Acta 22, 1091 (1966)
[71] G. Barna u. I.S. Butler, Can.J.Spectrosc. 17, 2 (1972)
[72] M.J. Nolan u. D.W. James, Aust.J.Chem. 23, 1043 (1970)
[73] M. Le Postelloc, J.P. Mathieu u. H. Poulet, J.Chim.Phys. 60, 319 (1963)
[74] I. Nakagawa, T. Shimanouchi u. K. Yamasaki, Inorg.Chem. 3, 772 (1964)

[75] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 221, 3.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1968)
[76] K Nakamoto, Infrared und Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York (1977)
[77] Landolt-Börnstein, II, 2, Magnetismus der Übergangsmetall-verbindungen, Springer-Verlag, Berlin (1966)
[78] T. Hahn (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Vol. A, D. Reidel Publ.Comp., Dordrecht (1983)
[79] F. Kubel u. J. Strähle, Z.Naturforsch. 36B, 441 (1981)
[80] J. Jander u. Ch. Lafrenz, Wasserähnliche Lösungsmittel, Verlag Chemie, Weinheim (1968)
[81] H. Weiss, Dissertation, Tübingen (1985)
[82] T. Krämer, Dissertation, Tübingen (1985)
[83] A. Popov et al., J.Am.Chem.Soc. 83, 3586 (1961)
[84] W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pollmann u. H. Schächl, Chem.Ber. 102, 1976 (1969)
[85] G. Beuter, Diplomarbeit, Tübingen (1986)
[86] R. Dantona, persönliche Mitteilung
[87] D.E. Fjare u. W.L. Gladfelter, J.Am.Chem.Soc. 106, 4799 (1984)
[88] G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3.Aufl., 470 (1978)
[89] H. Weiss, persönliche Mitteilung
[90] P.M. de Wolff, Acta Cryst. 10, 590 (1957)
[91] E.R. Wölfel, Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, Friedr. Vieweg Verlag, Braunschweig (1975)
[92] P. Luger, Modern X-ray analysis on single crystals, Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1980)
[93] N. Walker u. D. Stuart, Acta Cryst. A39, 159 (1983)
[94] W.H. Zachariasen, Acta Cryst. 16, 1139 (1963)
[95] D. Babel u. D. Greifeneder, Chem.-Ing.-Techn. 39, 812 (1963)
[96] P.W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York (1943)
[97] J.M. Trowell, Anal.Chem. 37, 1152 (1965)
[98] Programmsystem SDP — "Structure Determination Package", Fortran-Programme zur Kristallstrukturanalyse von B.A. Franz u. Fa. ENRAF-NONIUS (1983)

[99] C.K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory ORNL-5138 (Third Revision) (1976)

[100] D.T. Cromer u. J.B. Mann, Acta Cryst. A24, 321 (1968)

Lebenslauf

Ullrich P.J. Englert

Am 11. Mai 1957 wurde ich als Sohn des Gemologen Alexander Englert und seiner Ehefrau Adelheid Englert, geb. Roemmelt, in Würzburg geboren.

Schulbildung

1963 - 1964	Grundschule in Pforzheim
1964 - 1967	Grundschule in Herrlingen/Ulm
1967 - 1969	Schubart-Gymnasium in Ulm
1969 - 1976	Hebel-Gymnasium in Pforzheim
Juni 1976	allgemeine Hochschulreife

Zivildienst Von November 1977 bis März 1979 leistete ich meinen Zivildienst in der Universitätsnervenklinik Tübingen.
(2 Urlaubssemester)

Studium

Oktober 1976	Aufnahme des Chemie-Studiums an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen,
April 1979	Immatrikulation für das Fach Biologie
Frühjahr 1981	Vordiplomprüfung in Chemie und Biologie
Juli 1981 - August 1982	Auslandsaufenthalt an der Universität Pisa/Italien mit einem Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes (2 Urlaubssemester). Arbeit über Carbonylverbindungen der V. Nebengruppe bei Professor Dr. F. Calderazzo.
Januar 1985	Diplomprüfung in Chemie an der Universität Tübingen.

Diplomarbeit "Versuche zur Synthese und Charakterisierung von Cobaltnitrosylkomplexen. Kristallstruktur von $Co(acac)_2(NO)$"
von August 1984 bis Januar 1985.

Dissertation "Synthese, Struktur und Eigenschaften von Nitrosyl- und Nitrokomplexen des Cobalts" von Februar 1985 bis Oktober 1987.

Beide Arbeiten wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Joachim Strähle erstellt.

Assistententätigkeit Seit Juni 1985 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren:

E.Bayer, D.Belli, M.Brendle, F.Calderazzo, G.Häfelinger, H.Hagenmaier, M.Hanack, V.Hoffmann, G.Jung, S.Kemmler-Sack, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.P.Lorenz, H.Oberhammer, D.Oelkrug, M.Pasquali, H.Pauschmann, G.Pausewang, H.Pommer, W.Rundel, V.Schurig, F.F.Seelig, G.Staudt, H.Stegmann, J.Strähle, H.Suhr, W.Voelter, W.Zeil.

Druck Köhler Tübingen